This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

UC-NRLF
$B 277 893

CHEMISCHES PRAKTIKUM

VON R. ABEGG UND W. HERZ

YB 16852

2. AUFLAGE

REESE

Tabelle der Atomgewichte.

Aluminium	Al	27.1	Nickel	Ni	58.7
Antimon	Sb	120.2	Niobium	Nb	94
Argon	A	39.9	Osmium	Os	191
Arsen	As	75.0	Palladium	Pd	106.5
Baryum	Ba	137.4	Phosphor	P	31.0
Beryllium	Be	9.1	Platin	Pt	194.8
Blei	Pb	206.9	Praseodym	Pr	140.5
Bor	B	11	Quecksilber	Hg	200.0
Brom	Br	79.96	Radium	Ra	>225
Cadmium	Cd	112.4	Rhodium	Rh	103.0
Caesium	Cs	132.9	Rubidium	Rb	85.4
Calcium	Ca	40.1	Ruthenium	Ru	101.7
Cerium	Ce	140.25	Samarium	Sa	150
Chlor	Cl	35.45	Sauerstoff	O	16.00
Chrom	Cr	52.1	Scandium	Sc	44.1
Eisen	Fe	55.9	Schwefel	S	32.06
Erbium	Er	166	Selen	Se	79.2
Fluor	F	19	Silber	Ag	107.93
Gadolinium	Gd	156	Silicium	Si	28.4
Gallium	Ga	70	Stickstoff	N	14.04
Germanium	Ge	72.5	Strontium	Sr	87.6
Gold	Au	197.2	Tantal	Ta	183
Helium	He	4	Tellur	Te	127.6
Indium	In	114	Terbium	Tb	160
Iridium	Ir	193.0	Thallium	Tl	204.1
Jod	J	126.85	Thorium	Th	232.5
Kalium	K	39.15	Thulium	Tu	171
Kobalt	Co	59.0	Titan	Ti	48.1
Kohlenstoff	C	12.00	Uran	U	238.5
Krypton	Kr	81.8	Vanadin	V	51.2
Kupfer	Cu	63.6	Wasserstoff	H	1.008
Lanthan	La	138.9	Wismuth	Bi	208.5
Lithium	Li	7.03	Wolfram	W	184.0
Magnesium	Mg	24.36	Xenon	X	128
Mangan	Mn	55.0	Ytterbium	Yb	173.0
Molybdän	Mo	96.0	Yttrium	Y	89.0
Natrium	Na	23.05	Zink	Zn	65.4
Neodym	Nd	143.6	Zinn	Sn	119.0
Neon	Ne	20			90.6

REESE LIBRARY

OF THE

UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Class

Chemisches Praktikum.

Experimentelle Einführung in präparative und analytische Arbeiten auf physikalisch-chemischer Grundlage

von

Professor Dr. **R. Abegg** und Privatdozent Dr. **W. Herz**
Abteilungsvorsteher 1. Assistent
am Chemsichen Universitäts-Laboratorium zu Breslau.

Mit 3 Tabellen im Buchdeckel.

Zweite vermehrte und verbesserte Auflage.

Göttingen
Vandenhoeck & Ruprecht
1904.

DS45
A3

REESE

Das Recht der Übersetzung ist vorbehalten.

Univ.-Buchdruckerei von E. A. Huth, Göttingen.

Herrn

Geheimrat Professor Dr. Ladenburg

widmen diese Blätter

die Verfasser.

Vorwort zur ersten Auflage.

Unter der übergroßen Zahl chemischer Leitfaden für den Anfänger-Unterricht fehlt unseres Erachtens bisher noch völlig ein solcher, der auf moderner physikalisch-chemischer Grundlage aufgebaut ist.

Die Einfügung einzelner Kapitel modern-theoretischen Inhalts bei im übrigen altgewohnter Darstellungsweise erscheint uns als eine halbe Maßregel, die den Zweck der modernen Theorieen verfehlt. Der Wert dieser letzteren für die anorganische Chemie ist offenbar der, die infolge der Mannigfaltigkeit der Elemente verwirrend große Zahl von Erscheinungen aus einheitlichen Gesichtspunkten zu überblicken, während sonst das Gedächtnismaterial für den Anfänger erdrückend wirkt. Diesen Zweck halten wir nur dadurch für erreichbar, daß auch die moderne Ausdrucksweise durchgängig zur Verwendung kommt. Die umfassende Anwendbarkeit der Dissociationstheorie und des Massenwirkungsgesetzes für die analytische Chemie ist durch Ostwald in seinen »Wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie« in glänzender Weise dargetan worden; daß die Einführung der Theorieen schon in den ersten Unterricht nur förderlich wirkt und ohne Schwierigkeit erfolgt, hat uns unsere Tätigkeit am Breslauer Institut gelehrt, und ist uns auch von auswärtigen Fachgenossen bestätigt worden.

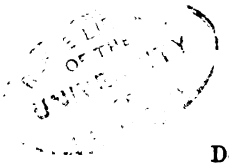
Von den Ostwaldschen »Grundlagen« unterscheidet sich dieses Praktikum infolge seines anderen Zweckes wesentlich dadurch, daß die quantitative Analyse nicht berücksichtigt ist; erheblich eingehender dagegen wurden die qualitativen Reaktionen behandelt, unter denen der Kundige auch hie und da Neues finden dürfte. Bei der Vorschrift des Analysenganges haben wir uns vielfach die zweckmäßige Anordnung der Tabellen von Wallach zum Muster genommen, dagegen neu eingeführt einen systematischen Trennungsgang der Säuren.

Außerdem finden sich präparative Aufgaben zur Einführung in die Laboratoriumsarbeit; einen großen Teil derselben verdanken wir der früheren Tätigkeit des Herrn Professor Dr. F. W. Küster am hiesigen Institute.

Wir haben uns bemüht, alle theoretischen Ausführungen durch Versuche zu belegen, deren Anstellung ohne weitere Anweisungen ersichtlich ist. Der Mangel solcher sowie die Knappheit der Vorschriften des Analysenganges sollen einerseits dem Schüler Gelegenheit geben, sein selbständiges Denken zu üben und zu betätigen, andererseits beabsichtigen wir keineswegs, die mündliche Unterrichtstätigkeit des Lehrers überflüssig zu machen.

Breslau, im Januar 1900.

Die Verfasser.



Vorwort zur zweiten Auflage.

Der Verbrauch der ersten Auflage im Verlauf von 4 Jahren darf als ein Zeichen dafür gedeutet werden, daß das Buch sich als nützlich erwiesen hat, zumal eine solche rein praktische Anleitung, die im allgemeinen nicht zu Studienzwecken gekauft werden dürfte, an sich einen geringeren Leserkreis als ein Lehrbuch besitzt. Für das Interesse, welches das Buch erweckt hat, spricht auch der Umstand, daß es bald nach seinem Erscheinen in die englische und russische Sprache übersetzt worden ist.

Eine große Reihe gedruckter und brieflicher Äußerungen haben uns die Überzeugung gebracht, daß wir im allgemeinen einem Bedürfnis abgeholfen haben. Auch spezielle sachliche Hinweise sind uns mehrfach zugegangen; den Dank dafür möchten wir namentlich den Herren H. Biltz, Böttger, F. W. Küster, Ostwald, Sir William Ramsay und Rothmund abstatten. Wir haben hiernach sowie nach unseren Erfahrungen mit dem Buche beim Unterricht mannigfache Berichtigungen anbringen und Unklarheiten im Ausdruck ausmerzen können.

Die Benutzung des Begriffes Elektroaffinität und die Schreibart der chemischen Gleichungen in Ionenformeln haben teils Zustimmung teils Ablehnung erfahren. Wir haben beides beibehalten. Ob man die Elektroaffinität oder die damit in Beziehung gesetzten Löslichkeitsverhältnisse als das primär maßgebende für das Verhalten der Niederschläge betrachten will, ist lediglich Geschmackssache. Beim praktischen Gebrauch haben wir nicht gefunden, daß die Handhabung des Elektroaffinitätsbegriffes Unklarheiten erzeugt; wir haben im Gegenteil die Überzeugung gewonnen, daß er ein gutes Anschauungshülfsmittel darstellt.

Gegen die Ionenformeln hat man eingewandt, daß die Lösungen neben den Ionen doch auch die undissociierten Molekeln enthalten; darauf ist zu erwidern, daß nach den heute geltenden Anschauungen in der Tat lediglich die Ionen in Reaktion treten und die Molekeln nur infolge der Verschiebung des Dissociationsgleichgewichts nach Zerfall in Ionen in die Reaktion hineinbezogen werden, sodaß wirklich nur die Ionenformeln das Wesen der Reaktionen wiedergeben.

Wir möchten schließlich nochmals darauf hinweisen, daß weder der praktische, noch der theoretische Teil des Buches sich die Aufgabe setzen konnte, die mündliche Unterweisung des Praktikumleiters überflüssig zu machen.

Breslau, im Juni 1904.

Die Verfasser.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Präparative Arbeiten:

Anfertigung der Spritzflasche 9
1. Darstellung von Wasserstoff 10
2. Neutralisation einer Säure durch Basen . . . 14
3. Darstellung von metallischem Kupfer aus Kupfersalzen durch metallisches Eisen . . 16
4. Darstellung von Chlorwasserstoffgas 17
5. Darstellung von Schwefelwasserstoffgas . . . 20
6. Darstellung von Sauerstoffgas 22
7. Darstellung von Chlor 24
8. Darstellung von Schwefeldioxyd 26
9. Darstellung von Kohlendioxyd 27
10. Darstellung von Ammoniak 28
11. Darstellung von Soda 30
12. Darstellung von Salpetersäure 32
13. Darstellung von Stickoxyd 32

Analyse:

Theoretische Grundlagen 34

Zweck der Analyse 34. Ionenreaktionen 35. Elektrolyse 36. Elektroneutralität 36. Elektroaffinität 37. Oxydation u. Reduktion 38. Komplex-Ionen, anomale Reaktionen 41. Massenwirkungsgesetz 42. Löslichkeitsprodukt 45. Dissociation 48. Hydrolyse 52.

Reaktionen von Kationenbildnern 56

Wasserstoff 56

Gruppe der Alkalimetalle 56

Kalium 57. Natrium 59. Lithium 59. Ammonium 60.

Gruppe der Erdalkalimetalle 61

Baryum 61. Strontium 63. Calcium 63. Magnesium 64.

Metalle der Schwefelammoniumgruppe 65

Mangan 65. Zink 67. Eisen 69. Kobalt 73. Nickel 75. Aluminium 76. Chrom 77.

Seite

Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe 78
a) Cadmium 79. Blei 80. Kupfer 81. Quecksilber 83. Silber 86. Wismuth 88.
b) Zinn 89. Antimon 91. Arsen 92.

Reaktionen von Anionenbildnern 95

Hydroxyl 95

Halogene 95
Fluor 96. Chlor 96. Brom 96. Jod 97. Halogenoxysäuren 98.

Schwefel 98
Schwefelwasserstoff 98. Schweflige Säure 99. Schwefelsäure 99. Thioschwefelsäure 100.

Bor 100

Stickstoff 100
Salpetersäure 100. Salpetrige Säure 101.

Phosphor 102
Orthophosphorsäure 102. Pyrophosphorsäure 103. Metaphosphorsäure 103.

Arsen und Antimon 103
Arsenige Säure 103. Arsensäure 104. Antimon 104.

Kohlenstoff 104
Kohlensäure 104. Blausäure 105. Rhodanwasserstoffsäure 106. Ferrocyanwasserstoffsäure 106. Ferricyanwasserstoffsäure 106.

Silicium 106
Kieselsäure 106. Kieselfluorwasserstoffsäure 107.

Mangan 107
Mangansäure 107. Übermangansäure 107.

Chrom 107
Chromsäure 107. Dichromsäure 107.

Organische Säuren 109
Essigsäure 109. Oxalsäure 109. Weinsäure 110.

Analysengang zur qualitativen Trennung und Erkennung der Elemente:

Vorproben 111

Tabellen zur Trennung der Kationenbildner . 115

Tabelle zur Trennung der Anionenbildner . . 128

Tabelle der Atomgewichte . . . . . im Vorderdeckel.
Tabelle des periodischen Systems: auf der Tasche des Hinterdeckels.
Ionentabelle z. Eintragung d. Analysenergebnisse: in der Deckeltasche.

Präparative Arbeiten.

Anfertigung der Spritzflasche.

Die Spritzflasche dient dazu, das destillierte Wasser entweder sparsam in feinem scharfen oder reichlich in dickem weichen Strahle je nach Bedarf auszugeben, und gleichzeitig das Wasser vor der Verunreinigung durch hineinfallende Teilchen zu schützen.

Zur Herstellung benutzt man einen runden oder konischen (Erlenmeyerschen) Stehkolben aus dünnwandigem Glase (welches das Erhitzen über einer Flamme gestattet) von etwa $^1/_2$ bis 1 Liter Inhalt.

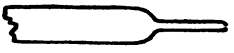
Eine Glasröhre von etwa der $1^1/_2$ fachen Länge der Kolbenhöhe (von Boden bis Halsrand gerechnet) wird von einem längeren Stück der Röhre mittels einer scharfen Feile abgeschnitten: man faßt die Röhre mit der linken Hand so, daß ihr Zeigefinger unter den zu führenden Schnitt kommt. Dem Finger gegenüber legt man mit der rechten Hand scharfkantig die Feile an die Röhre und macht einen kurzen Riß, indem man mit der Linken die Röhre ein wenig linksherum dreht und gleichzeitig mit der Rechten die Feile unter mäßigem Druck in langem, schnellem Zug nach rechts zieht. Das geritzte Rohr faßt man mit beiden Händen, Daumen gegeneinander, so daß die geritzte Stelle der Röhrenwand zwischen beiden Daumen und ihnen gegenüber liegt, worauf man die Röhre mit schwachem Druck gegen die Daumen auseinanderzieht. Die beiden scharfen Ränder der Röhre schmilzt man nunmehr rund, indem man jedes der Enden unter Drehen der Röhre um ihre Axe in die nichtleuchtende Bunsenbrennerflamme so lange hält, bis die Flamme sich stark gelb färbt.

Man stellt dann die Röhre in den Kolben, markiert (durch Anrussen an einer leuchtenden Flamme) einen 2—3 Finger breit über dem Kolbenhals gelegenen Punkt derselben, und bringt dann die Röhre so in eine flache Gasflamme (z. B. eines leuchtenden Schnitt- oder Zweilochbrenners), daß ein möglichst langer Teil der Röhre erhitzt wird und der markierte Punkt in der Flammenmitte liegt. Die Röhre wird nun solange um ihre Axe gedreht, in jeder

Hand ein Ende, bis sie glühend und weich geworden ist, und dann außerhalb der Flamme soweit gebogen, daß ihre Teile etwa einen halben rechten Winkel bilden.

Ebenso wird ein zweites Stück Röhre behandelt, welches um die Höhe des Kolbens, minus ca. 3 cm, kürzer als das erste Rohr ist. Es wird etwa in seiner Mitte und zu einem Winkel gebogen, der das Supplement des vorigen ist.

Man versieht den Kolben mit einem weichen gepreßten, gut passenden Kork- oder Gummistopfen, bohrt mit Hülfe eines Korkbohrers, dessen äußerer Durchmesser knapp der äußeren Röhrenweite gleichkommt, symmetrisch zwei Löcher möglichst parallel der Axe des Stopfens (bei Gummistopfen unter Befeuchtung des Bohrers mit Natronlauge), spült die Löcher und Röhren mit destilliertem Wasser, setzt den Stopfen auf den Kolben und steckt die Glasröhren, die längere bis nahe zum Kolbenboden, die kürzere mit der unteren Stopfenfläche abschneidend in den Stopfen. An das schräg nach unten zeigende Ende der längeren Röhre setzt man mittels eines Stückes gutpassenden Gummischlauchs eine Glasspitze, die man aus einem kleinen Stück der zu den anderen Rohren benutzten Glasröhre durch Ausziehen, nach Erweichen in der Bunsenflamme, so herstellt, daß die Öffnung ca. $^1/_2$ mm weit wird, und die Glaswände möglichst allmählich sich zur Spitze verengen, also



nicht so,

sondern so.

Die schlechte Spitzenform bedingt beim Ausblasen des Wassers ein Anstoßen desselben an der plötzlichen Verengung zur Spitze und eine unnötig starke Reibung im engen Teil, die das Hervorbringen eines scharfen Strahles sehr erschwert.

Man benutzt die mit Wasser gefüllte Spritzflasche entweder zur Erzeugung des feinen Spitzenstrahls, indem man mit dem Munde in das kurze nach oben gerichtete Rohr bläst, oder zum Gießen des Wassers aus letzterem Rohr, wozu die Flasche mit dem Boden nach oben gekehrt wird.

---

1. Darstellung von Wasserstoff.

At. Gew. H = 1.008. Mol. Gew. H_2 = 2.016. 1 Mol = 2.016 Gramm.

Wasserstoff erhält man durch Einwirkung unedler (leicht in

Verbindungen überführbarer) **Metalle**, wie Aluminium, Magnesium, Zink, Eisen etc. auf **Säuren**; das sind Wasserstoffverbindungen, die den Wasserstoff in besonderer Form enthalten, nämlich als positiv elektrisch geladene »**Ionen**« $H^{\cdot}$ (s. S. 35ff.). [Der Ionenzustand soll durch Beifügung des $^{\cdot}$ resp. $'$ Zeichens für positive resp. negative Ladung zu der chemischen Formel des Ions bezeichnet werden, also das Wasserstoff-Ion als $H^{\cdot}$.] Bei der Wasserstoffentwicklung werden die freiwerdenden Ladungen der $H^{\cdot}$-Ionen an die Metallatome abgegeben, die als Ionen in die Lösung treten.

Die Bildung von Wasserstoffgas durch Metalle aus Wasserstoff-Ionen erfolgt um so stärker, 1) je mehr $H^{\cdot}$-Ionen in der Volumeinheit enthalten sind, 2) je mehr die Neigung des Metalls zur Ionenladung (**Elektroaffinität**, s. S. 37) diejenige des Wasserstoffs übertrifft, und 3) je geringer die Konzentration der Metallionen in der Lösung ist:

ad 1) Viel $H^{\cdot}$-Ionen enthalten in ihren Lösungen die starken Säuren (Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Schwefelsäure etc.); schwache (Essigsäure, Schwefelwasserstoff, Phosphorsäure, Cyanwasserstoff, schweflige Säure, **Wasser** [sehr schwach]) enthalten wenig $H^{\cdot}$-Ionen in der Volumeinheit.

Ionen transportieren durch ihre Bewegung Elektrizität. Taucht man in eine Lösung eine negativ geladene Elektrode (**Kathode**) und eine ebensolche positive (**Anode**), so bewegen sich infolge der elektrischen Anziehung die (positiv geladenen) Kationen zur (—)-Kathode, die negativen Anionen zur (+)-Anode. Die Ionen werden an den Elektroden ihrer Ladung beraubt und scheiden sich in molekularem Zustande aus (**Elektrolyse**), wenn die Spannung der Elektroden genügt, die Affinität der Ionen zu ihrer Ladung (Elektroaffinität) zu überwinden.

In reinem Wasser, welches fast keine Ionen enthält, kommt kein merklicher elektrischer Strom zu stande; setzt man eine schwache Säure hinzu, so wird die elektrische Leitfähigkeit merklich; erhöht man die Zahl der Ionen durch Zusatz starker Säuren, so steigt die Leitfähigkeit entsprechend der wachsenden Ionenkonzentration, wie durch den Ausschlag eines Galvanoskops leicht nachzuweisen ist.

ad 2) Metalle von sehr großer Elektroaffinität, wie Kalium, Natrium, Magnesium, vermögen auch aus sehr schwachen Säuren, wie Wasser, Wasserstoff zu entwickeln.

Man stellt Wasserstoff aus Zink oder Eisen und Salzsäure oder Schwefelsäure (verdünnt) dar:

$$2\,H^{\cdot} + Zn = H_2 + Zn^{\cdot\cdot}.$$

Der aus Eisen erhaltene Wasserstoff riecht nach Kohlenwasserstoffen, die der Verunreinigung des Eisens mit Kohlenstoff entstammen. Die Herstellung wird in einer Flasche mit doppeltdurchbohrtem dichtschließendem Stopfen vorgenommen; durch die eine Bohrung führt ein Trichterrohr bis zum Boden, durch die andere ein rechtwinklig gebogenes nur wenig in die Flasche hineinragendes Rohr. Das Trichterrohr dient zum Einfüllen der Säure, das andere zur Ableitung des Gases.

Aus der Gasentwicklungsflasche wird der Gasstrom zur Entfernung der mitgerißenen sauren Flüssigkeitsnebel durch eine Flasche mit Wasser, oder durch ein mit Watte gefülltes Rohr geleitet. Ob alle Luft aus den Gefäßen durch Wasserstoff verdrängt ist, prüft man durch Einströmenlassen des Gases in ein mit der Öffnung nach unten (weil 1 Volum Wasserstoff 14.4 mal so leicht wie 1 Volum Luft ist) gekehrtes Reagenzglas. Öffnet man das mit dem Daumen verschlossene Glas über einer Flamme, so zeigt die Entzündung mit schwachem Puffen und langsames Abbrennen die Reinheit des Wasserstoffs an, plötzliches Hineinschlagen der Flamme mit pfeifendem oder knallendem Geräusch beweist Vorhandensein beigemengter Luft (Knallgas!). Ehe das Gas luftfrei ist, entferne man zur Verhütung von Explosionen die Flammen!

Wasserstoff verbrennt in Luft mit deren Sauerstoff zu Wasser:

$$H_2 + O = H_2O.$$

Die Entstehung von Wasser aus verbrennendem Wasserstoff erkennt man an dem Wasserbeschlag eines kalten über die Flamme gehaltenen Gegenstandes, an dem der Wasserdampf sich zu Flüssigkeitstropfen kondensiert.

Die Wasserstoffentwicklung hört auf, wenn entweder das Metall oder die $H^{\cdot}$-Ionen der Säure verbraucht sind. Die Lösung enthält dann außer den unverändert gebliebenen negativen Ionen der Säure (Anionen) die neugebildeten positiven Ionen (Kationen) des Metalls.

Solche Kombinationen von Metall-(Kat-)ionen und Säure-(An)-ionen heißen Salze. Salze sind also Verbindungen von Kationen und Anionen (s. S. 16).

Das gelöste Zink- oder Eisen-Salz erhält man aus der Lösung durch Verdampfen des Wassers. Man erhitzt längere Zeit nahe zum Sieden, bis soviel Wasser verdampft ist, daß die Lösung Krystalle abscheidet, läßt erkalten und saugt die Krystalle von der darüber stehenden Mutterlauge ab, die man von Neuem bis zur Krystallisation eindampfen kann. Die Gegenwart von $Zn^{\cdot\cdot}$- (resp. $Fe^{\cdot\cdot}$-) Ionen in der Lösung dieses Salzes kann man durch seine Reaktionen (s. S. 67 resp. 69) erkennen.

Zum Absaugen bedient man sich folgender Vorrichtung: Eine Flasche mit einem seitlichen Ansatzrohr (Saugflasche) wird durch einen durchbohrten Korken verschlossen, durch den die Röhre eines Trichters führt. In den Trichter legt man ein »Saugplättchen«, das mit einer gleich großen und einer etwas größeren Scheibe Filterpapier bedeckt wird. Nachdem das Filterpapier mit destilliertem Wasser befeuchtet worden ist, wird das Ansatzrohr der Saugflasche durch einen Schlauch mit einer Wasserluftpumpe in Verbindung gesetzt. Hierdurch wird zuerst das Filterpapier fest auf die Saugplatte angepreßt und dann in der Flasche ein luftverdünnter Raum erzeugt. Gießt man nun die Mutterlauge mit den Krystallen in den Trichter, so bleiben die Krystalle auf der Saugplatte zurück, während die Flüssigkeit sehr schnell hindurchläuft, weil der Überdruck der Atmosphäre die Geschwindigkeit erhöht. Um die zurückbleibenden Krystalle zu reinigen, werden sie gewaschen, indem man sie mit kleinen Mengen Wasser übergießt und das Wasser möglichst gut absaugen läßt, ehe man weiteres hinzufügt. Die gewaschenen Krystalle werden vom Filter genommen und durch Pressen zwischen Filtrierpapier lufttrocken gemacht.

Häufig wird auch zur Trennung von festen und flüssigen Stoffen die einfache Filtration ohne Benutzung einer Saugflasche angewendet, indem man die Flüssigkeit durch ein Papierfilter gießt. Man stellt ein Filter her, indem man aus Filtrierpapier ein Quadrat schneidet, dasselbe dreimal auf je einer Symmetrielinie der Papierfläche faltet und schließlich einen Achtel Kreis mit der kürzeren Seite als Radius ausschneidet. Das Filter muß stets kleiner sein als der Trichter, damit man bis zum oberen Rand des Filters den durch Kapillarkräfte leicht hochgezogenen festen Inhalt gut auswaschen kann. Vor dem Filtrieren wird das Filter mit Wasser angefeuchtet und glatt an die Trichterwand angelegt so, daß die eine Hälfte des Filters aus drei, die andere aus einer Papierlage besteht.

Stöchiometrische Rechnung.

Wieviel Kilogramm Eisen sind erforderlich, um einen Luftballon von 1000 Kubikmetern Inhalt bei 0° und 760 mm Quecksilber Barometerdruck mit Wasserstoff zu füllen?

Zur Berechnung benutzt man die Formel

$$2\,H^{\cdot} + Fe = H_2 + Fe^{\cdot\cdot}.$$

Die Formel bezeichnet nämlich nicht nur die bei einer Reaktion beteiligten Stoffe ihrer Art nach, sondern auch ihre Mengen, wenn man für ihre Symbole die (der Atomgewichtstabelle zu entnehmenden) Formelgewichte in irgend einer Gewichtseinheit, z. B. in Grammen, einsetzt.

1 Molekulargewicht in Grammen oder 1 »Mol« jedes Gases erfüllt bei 0° und 760 mm Druck (»Normalbedingungen«) den Raum von **22.4** Litern (bei Zimmertemperatur und Normaldruck ca. 24 Liter). 1 Mol Wasserstoff (H_2) = 22.4 Liter = 0.0224 Kubikmeter entsteht aus 1 Gramm-Atom Eisen (Fe) = 56 Gramm = 0.056 Kilogramm; also werden bei 0° 1000 Kubikmeter Wasserstoff von $0.056 \cdot \frac{1000}{0.0224}$ (= ca. 2500) Kilogramm Eisen geliefert.

---

2. Neutralisation einer Säure durch Basen.

Die Neutralisation einer Säure heißt ihre Überführung in ein Salz. Da die Säuren ihre sauren Eigenschaften der Anwesenheit des Wasserstoffs als Ion verdanken, so werden sie neutralisiert, wenn man ihr Wasserstoff-Ion in den unelektrischen Zustand überführt.

Dies geschieht entweder mittels Substitution des $H^{\cdot}$-Ions durch ein anderes Kation (Metall), wobei das entladene Wasserstoff-Ion unelektrisch als Gas auftritt (s. Nr. 1), oder mittels Kombination des $H^{\cdot}$-Ions mit einem solchen (negativen) Anion, welches mit ihm eine unelektrische (»undissociierte«) Verbindung liefert.

Das häufigste und wichtigste Anion dieser Art ist das Hydroxyl OH', welches mit $H^{\cdot}$ nach der Gleichung

$$H^{\cdot} + OH' = H_2O$$

fast vollständig zu elektrisch neutralem Wasser sich verbindet.

Hydroxyl-Ionen enthaltende Verbindungen nennt man Basen oder Hydroxyde. Starke Basen sind solche, welche viel Hydroxyl-Ionen bilden, d. h. Hydroxyde, die in Lösung fast völlig in ein Kation und Hydroxyl-Anionen dissociiert sind; dies ist der Fall bei den Hydroxyden der stärkst elektroaffinen Metalle: Kalium,

Natrium, Lithium, Baryum; schwache, d. h. wenig OH'-Ionen in die Lösung liefernde Basen sind Ammoniumhydroxyd und die meist schwerlöslichen Hydroxyde der weniger elektroaffinen Metalle.

OH'-Ionen besitzen u. a. die Eigenschaft, gerötetes Lakmus (Papier oder Tinktur) blau, farblose Phenolphtaleïnlösung rot, Nitrophenollösung stark gelb zu färben, wodurch ihre Gegenwart scharf nachweisbar ist (»basische« oder »alkalische« Reaktion).

$H^{\cdot}$-Ionen färben umgekehrt blaues Lakmus rot und entfärben rote Phenolphtaleïn- und gelbe Nitrophenollösung (»saure« Reaktion).

Zur Neutralisation von Salzsäure mittels Natriumhydroxyd nach der Gleichung

$$\underbrace{H^{\cdot} + Cl'}_{\text{Salzsäure}} + \underbrace{Na^{\cdot} + OH'}_{\text{Natriumhydroxyd}} = H_2O + \underbrace{Na^{\cdot} + Cl'}_{\text{Chlornatrium}}$$

oder, da $Na^{\cdot}$ und Cl' unverändert als Ionen bestehen bleiben, einfacher*):

$$H^{\cdot} + OH' = H_2O$$

setzt man der Säure einen Tropfen Lakmus zu und bringt durch allmählichen Zusatz (zuletzt tropfenweise!) von Natriumhydroxydlösung (Natronlauge) den Umschlag der roten (sauren) Farbe in die violette (neutrale) Übergangsfarbe hervor, die durch einen weiteren Tropfen der Hydroxydlösung blau (alkalisch) wird.

Unvollkommene Neutralisation kann auch durch den sauren Geschmack noch vorhandener $H^{\cdot}$- oder den laugenhaften noch vorhandener OH'-Ionen erkannt werden. Eine vollkommen neutrale Lösung schmeckt rein salzig.

Durch Abdampfen des Wassers aus der neutralen Lösung erhält man das durch Verbindung von $Na^{\cdot}$ und Cl'-Ionen sich bildende Natriumchlorid (Kochsalz) $NaCl$ in fester Form.

Von dem unveränderten Vorhandensein der Natrium- und der Chlor-Ionen sowohl in der neutralisierten Lösung, wie in der Lösung der Säure resp. Base überzeugt man sich leicht durch die gleichen Reactionen ($Na^{\cdot}$ s. S. 59; Cl' s. S. 96) in der neutralen und nichtneutralen Lösung.

*) s. S. 36.

Säuren sind Verbindungen, welche in Lösung Wasserstoff-Ionen bilden, Basen solche, die Hydroxyl-Ionen bilden, Salze sind alle übrigen Ionen-bildenden Verbindungen.

Alle heissen Elektrolyte, weil ihre Ionenbestandteile durch elektrische Kräfte von einander getrennt werden können.

---

8. Darstellung von metallischem Kupfer aus Kupfersalzen durch metallisches Eisen.

In den ersten Beispielen ist dargetan worden, daß die H•-Ionen der Säuren bei Einwirkung unedler Metalle ihre elektrischen Ladungen an die Metalle abgeben, die als Metallionen in Lösung gehen; während der Wasserstoff als unelektrisches Gas entweicht. In derselben Weise können auch Metalle auf Metallionen einwirken, wenn die Neigung des einwirkenden Metalls zur Elektrizitätsladung größer ist, als die Elektroaffinität der in der Lösung befindlichen Metallionen. Es werden in diesem Falle die letzteren ihre Ladungen an das mit ihnen in Berührung kommende Metall abgeben; dieses wird in der Form von Ionen in die Lösung eintreten, während die ihrer Elektrizität beraubten früheren Ionen als unelektrische Metallmolekeln zu Tage treten. Dieser Fall tritt bei der Einwirkung von Eisen auf Kupferionen ein: das metallische Eisen nimmt den Kupferionen ihre Ladungen ab, es bilden sich Eisenionen, die den Platz der Cu••-Ionen in der Lösung einnehmen, während das Kupfer metallisch aus der Lösung austritt.

Da Salze die Verbindungen von Kationen (Metallionen) und Anionen (Säureanionen) darstellen, so sind Kupferionen in jeder wässerigen Lösung eines Kupfersalzes vorhanden.

Man stellt Kupfer aus einer wässerigen Lösung von Kupfersulfat (Kupfervitriol) dar, indem man in die Flüssigkeit ein Eisenblech hineinhängt:

$$Cu^{\bullet\bullet} + Fe = Fe^{\bullet\bullet} + Cu.$$

Die wässerige Lösung von Kupfervitriol ist blau gefärbt. Dieselbe Farbe zeigen alle verdünnten Kupfersalzlösungen, die sämtlich das gleiche Kation ($Cu^{\bullet\bullet}$) besitzen, während das Anion beliebig wechseln kann. Aus diesem Verhalten geht hervor, dass die blaue Farbe der Kupfersalzlösungen nur von dem Kupferion abhängt, und daß für dieses die blaue Farbe charakteristisch ist. Ebenso ergiebt die Erfahrung, daß die Farbe der $Fe^{\bullet\bullet}$-Lösungen grün ist. Bei der Reaktion zwischen den Kupferionen und dem Eisen muß also eine Farben-

änderung der Lösung stattfinden, indem zuerst die Flüssigkeit durch die Kupferionen blau gefärbt erscheint, während zuletzt infolge des Ersatzes derselben durch $Fe^{\cdots}$-Ionen eine Grünfärbung vorhanden ist. — Dass die Lösung wirklich zuerst Kupferionen und zuletzt Eisenionen enthält, kann man durch die Reaktionen der betreffenden Ionen (S. 81 und S. 69) erkennen.

---

4. Darstellung von Chlorwasserstoffgas.

Chlorwasserstoffgas wird erhalten durch die Reaktion zwischen festem Natriumchlorid (Kochsalz) und Schwefelsäure:

$$2\,NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\,HCl.$$

In der durch diese Gleichung ausgedrückten Weise reagieren die beiden Stoffe aber nur bei sehr hoher Temperatur; bei niedrigeren Temperaturen wird der Reactionsverlauf durch die Gleichung

$$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl$$

dargestellt.

Die Schwefelsäure ist in verdünnter wässeriger Lösung in $2\,H^{\cdot}$-Ionen und das zweiwertige Anion SO_4'' gespalten. Dieser Spaltung entspricht die Zerlegung des Natriumsulfates Na_2SO_4 in die Kationen $2\,Na^{\cdot}$ und das Anion SO_4''. Die Schwefelsäure kann aber ausser in der eben erwähnten Weise noch eine Zerlegung in ein Kation $H^{\cdot}$ und ein einwertiges Anion von der Zusammensetzung HSO_4' erfahren. Dieser Art der Spaltung entspricht der Bau des in der zweiten Gleichung angegebenen Salzes $NaHSO_4$, welches ebenfalls in seiner Lösung das einwertige Anion HSO_4' enthält. Die Salze, die der ersten Art der Ionenbildung entsprechen, heissen neutrale Salze, während die der letzteren Art, die im Anion noch ein als Ion abspaltbares H-Atom enthalten, als saure bezeichnet werden. Man bezeichnet auch das erste Salz, welches zwei Natriumionen enthält, als das secundäre, das zweite, das nur ein Natriumion besitzt, als das primäre.

Es ist zweckmäßig, die Darstellung des Chlorwasserstoffgases in einem Rundkolben vorzunehmen, der auf einem Drahtnetz durch die Flamme eines Bunsenbrenners erwärmt werden kann. Gewöhnlich wird nicht völlig wasserfreie Schwefelsäure verwendet, sondern man verdünnt die konzentrierte Schwefelsäure derart, daß 9 Ge-

wichtsteile Schwefelsäure mit 2 Gewichtsteilen Wasser zusammengebracht werden. Beim Zusammengießen von Schwefelsäure und Wasser entsteht eine sehr beträchtliche Wärmeentwicklung, und es ist aus praktischen Gründen richtig, die Säure in dünnem Strahle zum Wasser — und nicht umgekehrt — zu setzen, da sonst explosionsartige Erscheinungen auftreten. (Die Wärmeentwicklung hängt mit der Begierde der Säure zusammen, Wasser anzuziehen.) Aus dem mit einem Sicherheitsrohr versehenen Rundkolben wird das Chlorwasserstoffgas zunächst durch eine Trockenflasche mit konzentrierter Schwefelsäure geleitet. Das aus der verdünnten Schwefelsäure entwickelte Gas reißt stets Wasserdampf mit sich, durch welchen es verunreinigt ist. Eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure entfernt denselben beim Durchstreichen des feuchten Gases, sodaß der Chlorwasserstoff trocken entweicht.

Aufgabe: *Es sollen 100 g einer 20 %igen Salzsäure dargestellt werden.*

Unter Salzsäure versteht man eine Lösung von Chlorwasserstoffgas in Wasser, die dargestellt wird, indem man das Gas in Wasser einleitet. Chlorwasserstoffgas ist sehr leicht in Wasser löslich, und zwar ist seine Löslichkeit, wie die aller Gase, um so größer, je niedriger die Temperatur ist. Bei der Auflösung des Gases tritt aber eine Wärmeentwicklung, d. h. Temperaturerhöhung ein, so daß also diese Folgeerscheinung ihrer Ursache, nämlich der Auflösung, entgegenwirkt. Es empfiehlt sich daher, das zur Lösung dienende Wasser dauernd abzukühlen. Eine 20 %ige Salzsäure ist eine solche, die in 100 g Lösung 20 g Chlorwasserstoffgas (und 80 g Wasser) enthält. Durch Einsetzen der Atomgewichte in die für die Darstellung des HCl gegebene Gleichung kann man leicht berechnen, wie viel Gramm Kochsalz und Schwefelsäure nötig sind, um 20 g HCl zu erzeugen. Durch Anwendung dieser berechneten Werte würden aber nicht genügende Mengen von Chlorwasserstoffgas gebildet werden, um die gewünschte Quantität 20 %iger Salzsäure zu liefern, da nicht alle in Wasser geleiteten Gasblasen vollständig absorbiert werden, und stets eine bestimmte Menge in den Apparaten zurückbleibt. Es wird daher am besten ein Überschuß von Kochsalz und Schwefelsäure (z. B. 180 g H_2SO_4, 40 g H_2O, 100 g NaCl) benutzt, und so lange Chlorwasserstoffgas in 80 g Wasser eingeleitet, bis das tarierte Gefäss, das die 80 g enthält, eine Gewichtszunahme von 20 g erfahren hat.

Die Salzsäure ist, wie ihr Name ausdrückt, eine Säure und

ergiebt die für die Säuren charakteristische Rötung des Lakmuspapiers.

Stöchiometrische Rechnung.

Wieviel Liter Chlorwasserstoffgas werden bei 15° und 750 mm Barometerstand aus 30 g Kochsalz entwickelt?

Aus der Gleichung

$$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl$$

ersieht man, daß 1 Mol (= 58,51 g) NaCl auch 1 Mol Chlorwasserstoffgas ergibt; aus 30 g Kochsalz werden also $\frac{30}{58,51}$ Mol = 0,513 Mol HCl entwickelt. Ein Mol Gas nimmt bei den Normalbedingungen (0° und 760 mm Druck) einen Raum von 22,4 Litern ein. Bei 15° wird das Volumen größer sein, und zwar verhalten sich die Volumina von Gasen bei verschiedenen Temperaturen nach dem Gesetz von Gay-Lussac wie die absoluten Temperaturen (d. h. die vom absoluten Nullpunkt — 273° ab gezählten Temperaturen). Das Volumen eines Mols bei 15° beträgt also $22,4 . \frac{288}{273}$. Bei einem Barometerstand von 750 mm wird das Volumen eines Gases größer als bei dem Normaldruck, und zwar verhalten sich nach dem Gesetz von Boyle (auch von Mariotte genannt) die Gasvolumina bei verschiedenen Drucken umgekehrt wie diese. Das Mol nimmt also bei 750 mm ein Volumen von $22,4 . \frac{760}{750}$ Litern ein. Das auf eine Temperatur von 15° und einen Druck von 750 mm reduzierte Volumen eines Mols beträgt also $23,9 \left(= 22,4 . \frac{288 . 760}{274 . 750} \right)$ Liter. Aus den 30 g NaCl erhielten wir nun 0,513 Mol HCl, also an Volumen bei den angegebenen Bedingungen $23,9 . 0,513 = 13,3$ Liter.

Wieviel beträgt die Volumenzunahme der 80 g Wasser, die durch die Absorption von 20 g Chlorwasserstoffgas bewirkt wird?

Zur Ausrechnung dieser Aufgabe muss das spezifische Gewicht der 20 %igen Salzsäure bekannt sein, das mit der Senkwage (Aräometer, Spindel) bestimmt wird. Dasselbe wird bei 15° gleich 1,10 gefunden; d. h. 1 ccm der 15° warmen 20 %igen Salzsäure wiegt 1,10 Gramm. Folglich sind 100 Gramm dieser Säure = $\frac{100}{1,10} = 90,9$ ccm; dieselben enthalten 80 Gramm = 80 ccm Wasser; das Volumen ist also um 10,9 ccm vermehrt worden.

5. Darstellung von Schwefelwasserstoffgas.

Schwefelwasserstoffgas wird erhalten durch die Reaktion zwischen Schwefeleisen (Eisensulfid) und verdünnter Schwefelsäure:

$$FeS + 2H^{\cdot} = Fe^{\cdot\cdot} + H_2S.$$

Das Wesen der Reaktion beruht darin, daß beim Zusammenbringen der $H^{\cdot}$-Ionen mit Schwefeleisen das Eisen die Elektrizitätsladungen aufnimmt und in Ionenform in die Lösung eintritt, während der entladene Wasserstoff mit dem Schwefel sich verbindet und als Schwefelwasserstoffgas entweicht. Es zeigt sich hierbei die schon bei der Darstellung des Wasserstoffs beobachtete Tatsache, daß die Elektroaffinität des Wasserstoffs geringer ist als die des Eisens.

Da die Einwirkung von Schwefeleisen und verdünnter Schwefelsäure in der Kälte vor sich geht, so kann die Reaktion in einem Erlenmeyer'schen Kolben vorgenommen werden, der mit einem Sicherheitsrohr und einem gebogenen Glasrohr versehen ist. Das entweichende Gas wird wie der Wasserstoff (s. S. 12) gewaschen.

Aufgabe: *Es soll ein halber Liter Wasser mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt werden.*

Das Schwefelwasserstoffgas ist ebenso wie das Chlorwasserstoffgas in Wasser löslich, aber bedeutend weniger. Während bei 15° 1 ccm Wasser ungefähr 420 ccm HCl absorbiert, werden von einem ccm Wasser nur ca. 3,2 ccm H_2S aufgenommen. Unter einer mit Schwefelwasserstoffgas gesättigten Lösung versteht man eine Lösung, die so viel Gas absorbiert hat, als unter bestimmten äusseren Bedingungen aufgenommen werden kann (s. nächsten Abschnitt). Es ist leicht festzustellen, wann beim Einleiten eines Gases in Wasser die Sättigung erreicht ist. Hat man längere Zeit ein Gas in Wasser geleitet, so befindet sich über der Flüssigkeit eine Atmosphäre, die nur durch das Gas gebildet wird. Schüttelt man nun das Gefäß, in dem sich die Lösung befindet, während man seine Öffnung (mit dem Daumen) verschliesst, so wird, im Falle die Sättigung nicht erreicht ist, noch ein Teil des Gases von der Flüssigkeit absorbiert; dadurch entsteht eine Verdünnung des Gases, die sich beim Wegziehen der Hand durch ihre Saugwirkung erkennen lässt. Ist dagegen die Lösung gesättigt, so kann kein luftverdünnter Raum entstehen und also auch kein Einsaugen stattfinden. Wenn bei 15° 1 ccm Wasser 3,2 ccm Schwefelwasserstoffgas

aufnehmen kann, so ist zur Sättigung von einem halben Liter Wasser die Herstellung von 1,6 Litern Gas nötig.

Henry'sches Gesetz. Eine Flüssigkeit nimmt von einem löslichen Gase um so mehr auf, je mehr von diesem Gase in jedem Volum des darüberstehenden Gasraumes sich befindet, und zwar ganz ohne Rücksicht auf etwa vorhandene andere Gase (z. B. Luft). Die grösste Konzentration des Gases in der Lösung wird also erreicht, wenn der Gasraum soviel wie möglich von dem zu absorbierenden Gase enthält. Das ist der Fall, wenn der Gasraum vollständig, d. h. bis zum Betrag des herrschenden äusseren (Atmosphären-)Druckes mit dem Gase angefüllt ist. Wird der äussere Druck erhöht, so wird das Volum einer gegebenen Gasquantität verringert, d. h. seine Konzentration (Quantität pro Volumeinheit) vergrössert, wodurch die Gaslöslichkeit entsprechend zunimmt (z. B. Mineralwässer, Sekt etc.). Bei Druckverminderung sinkt die Löslichkeit, es entweicht also ein Teil des vorher gelösten Gases (Moussieren, auch bei Verminderung des Druckes über gesättigter Schwefelwasserstofflösung).

Eine Konzentrationsverminderung des löslichen Gases im Gasraum läßt sich auch durch Vermischen (Verdünnen) desselben mit anderen Gasen erreichen. Eine unter reiner H_2S-Atmosphäre gesättigte wässrige Lösung des Gases verliert demnach H_2S, wenn man die H_2S-Atmosphäre durch die Luft verdrängt. Gießt man gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser in eine größere luftgefüllte Flasche, verschließt und schüttelt, so läßt sich das Austreten von H_2S aus der Lösung durch das Auftreten eines Überdrucks (H_2S-Druck + Luftdruck) erkennen. Hieraus erhellt auch, daß es für die Löslichkeit nicht auf den Gesamtdruck aller Gase im Gasraum ankommt, sondern nur auf den Anteil des Druckes (Partialdruck), der auf das lösliche Gas entfällt.

Die Lösung des Schwefelwasserstoffgases in Wasser färbt blaues Lakmuspapier rot, ist also eine Säure. Ein Vergleich der Färbungen, die blaues Lakmuspapier durch Salzsäure und durch Schwefelwasserstoffwasser erfährt, zeigt, daß die sauren Eigenschaften der Salzsäure sehr viel stärker als die des Schwefelwasserstoffwassers sind. Das letztere ist eine sehr schwache Säure, die nur eine sehr geringe $H^{\cdot}$-Ionen-Konzentration besitzt. Da die Anzahl der $H^{\cdot}$-Ionen einer Säure durch Verdünnung verringert werden kann, so ist es möglich durch Wasserzusatz eine Salzsäure darzustellen, die nur ebensoviel $H^{\cdot}$-Ionen in der Volumeinheit enthält, wie das Schwefelwasserstoffwasser, was sich durch eine gleich

schwache Färbung von Lakmuspapier erkennen lassen muß. (Man verdünne 1 Tropfen Salzsäure im Meßzylinder, bis seine saure Reaktion ungefähr so schwach wie die der H_2S-Lösung ist.)

Die H_2S-Gasentwicklung hört auf, wenn entweder das Eisensulfid oder die $H^{\cdot}$-Ionen der Säure verbraucht sind. Die Lösung enthält außer den zweiwertigen Schwefelsäureanionen die Eisenionen, von deren Anwesenheit man sich durch Reaktionen dieser Ionen (s. S. 69 und S. 99) überzeugt.

Über die Wirkung des Schwefelwasserstoffgases auf zahlreiche Metallionen sei hier folgendes gesagt: Während durch Einwirkung von Eisensulfid und $H^{\cdot}$-Ionen infolge der starken Elektroaffinität des Eisens $Fe^{\cdot\cdot}$-Ionen und Schwefelwasserstoff entstehen, werden andererseits beim Zusammentreffen von Schwefelwasserstoffgas und Metallionen, die eine schwächere Neigung zur Elektrizitätsladung besitzen als der Wasserstoff, $H^{\cdot}$-Ionen und Metallsulfid gebildet. Dieser Fall kann beispielsweise beim Kupfer beobachtet werden, wo aus Kupfersalzlösungen, die $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen enthalten, durch H_2S unelektrisches Kupfersulfid ausgefällt wird, während $H^{\cdot}$-Ionen in die Lösung eintreten:

$$Cu^{\cdot\cdot} + H_2S = CuS + 2\,H^{\cdot}.$$

Letztere lassen sich durch die stark saure Lakmusreaktion deutlich nachweisen.

---

6. Darstellung von Sauerstoffgas.

Sauerstoff erhält man durch Erhitzen von chlorsaurem Kalium (Kaliumchlorat):

$$2\,KClO_3 = 2\,KCl + 3\,O_2.$$

Die Zerlegung des Kaliumchlorats in Kaliumchlorid und Sauerstoff geht erst bei sehr hoher Temperatur lebhaft vor sich. Die Zersetzung verläuft aber auch bei niedriger Temperatur schon schnell, wenn dem chlorsauren Kalium etwas Braunstein (Gemisch verschiedener Manganoxyde) beigemengt wird (etwa 1 Teil Braunstein auf 5 Teile Kaliumchlorat). Über die Wirkung des Braunsteins ist nichts Sicheres bekannt; derselbe verändert sich durch die Reaktion nicht, sondern ist nach Beendigung des Prozesses wieder in derselben Menge wie anfangs vorhanden. Möglicherweise ist diese (katalytische) Wirkung des Braunsteins dadurch bedingt, daß sich durch die Reaktion desselben mit dem Kaliumchlorat höhere (mehr Sauerstoff enthaltende) Oxyde des Mangans bilden, die leicht wieder in Braunstein und Sauerstoff zerfallen.

Das Gemisch von Kaliumchlorat und Braunstein wird in einer Retorte über einem Drahtnetz erhitzt. Das entweichende Gas wird durch eine am Ende etwas verengte und umgebogene Röhre in ein Gefäß (pneumatische Wanne) mit Wasser unter dessen Oberfläche geleitet. Bringt man ein mit Wasser angefülltes umgekehrtes Reagenzrohr unter den Wasserspiegel der pneumatischen Wanne über die Spitze der Röhre, so steigen die Sauerstoffblasen in dem Reagenzglas in die Höhe und verdrängen das Wasser. In dem Reagenzzylinder kann der Sauerstoff durch das Aufflammen eines hineingeführten glimmenden Holzspahnes erkannt werden. Das Ende der Reaktion ersieht man daran, daß keine Gasblasen mehr durch das Wasser entweichen. In der Retorte bleibt außer dem unveränderten Braunstein Kaliumchlorid zurück, das von dem ersteren durch seine Löslichkeit in Wasser getrennt werden kann. Die Löslichkeit des Chlorkaliums in Wasser steigt mit wachsender Temperatur, wie die Löslichkeit fast aller festen Körper. Setzt man zu dem in der Retorte befindlicheu Gemisch eine solche Menge Wasser, daß es gerade genügt, um beim Erwärmen das vorhandene Chlorkalium aufzulösen, und filtriert die kochende Lösung vom Braunstein ab, so scheiden sich aus dieser beim Erkalten Krystalle von Kaliumchlorid aus. Gießt man von diesen die Mutterlauge ab, so kann man durch nochmaliges Eindampfen weitere Krystalle von Kaliumchlorid erhalten. Von der Anwesenheit der $K^{\cdot}$-Ionen und Cl'-Ionen in der Lösung überzeugt man sich durch die Reaktionen derselben (S. 57 und S. 96).

Kaliumchlorat und Kaliumchlorid enthalten beide Chlor. Während aber $KClO_3$ in wässeriger Lösung $K^{\cdot}$-Kationen und ClO_3'-Anionen bildet, sind die Ionen des Chlorkaliums $K^{\cdot}$ und Cl'. Beide Lösungen enthalten gleiche Kationen, und ergeben in Beziehung auf diese die gleichen Reaktionen. Dagegen sind die Anionen verschieden, und das Ion ClO_3' gibt keine der für das Cl'-Ion charakteristischen Reaktionen, obgleich in beiden Ionen das Element Chlor vorhanden ist.

Stöchiometrische Rechnung.

Wieviel g $KClO_3$ sind nötig, um 1 l Sauerstoff bei 18° und 765 mm Barometerstand darzustellen?

Aus der Gleichung $KClO_3 = KCl + 1^1/_2\, O_2$ ergibt sich, daß 1 Mol = 122,6 g $KClO_3$ $1^1/_2$ Mol Sauerstoff liefern. 1 Mol Sauerstoff nimmt bei den gegebenen Bedingungen, wie sich durch Anwendung der Gasgesetze (Seite 19) ergibt, den Raum von

$22{,}4 \cdot \frac{291}{273} \cdot \frac{760}{765}$ Litern ein, $1^1/_2$ Mol also besitzen ein Volumen von

$1{,}5 \cdot 22{,}4 \cdot \frac{291}{273} \cdot \frac{760}{765} = 35{,}58$ Litern.

Da diese 35,58 Liter von 122,6 g $KClO_3$ geliefert werden, so wird 1 Liter aus $\frac{122{,}6}{35{,}58} = 3{,}45$ g $KClO_3$ erhalten.

---

7. Darstellung von Chlor.

Chlor entsteht beim Erhitzen von konzentrierter Salzsäure mit Braunstein nach der Gleichung:

$$MnO_2 + 4HCl = Cl_2 + MnCl_2 + 2H_2O.$$

Es entsteht eine Lösung von Manganchlorür, die das zweiwertige Kation $Mn^{\cdot\cdot}$ und zwei einwertige Anionen Cl' enthält. Die Neigung des Mangans, höherwertige Ionen, wie $Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ (die dem MnO_2 entsprechen würden), zu bilden, ist so gering, daß diese Ionen infolge ihrer Instabilität beim Erwärmen unter Abgabe von positiven Ionenladungen in zweiwertige Ionen $Mn^{\cdot\cdot}$ übergehen, wodurch gleichzeitig die negativen Ladungen von Cl'-Ionen neutralisiert werden, die dann als Atome zu je zwei neutrale Cl_2-Molekeln bilden.

Diese Reaktion gehört zu den Oxydations- und Reduktionsvorgängen, worüber S. 38 näheres zu finden ist.

Die Reaktion zwischen Braunstein und Salzsäure wird erst beim Erwärmen lebhaft, und es ist daher zweckmäßig, die Darstellung in einem Apparat vorzunehmen, wie er bei der Salzsäure (S. 17) beschrieben worden ist. Da das Chlorgas immer Chlorwasserstoffgas mit sich reißt, das in Wasser viel löslicher als Chlor ist, so wird an den Entwicklungskolben eine Waschflasche mit Wasser angeschlossen, wodurch der Chlorstrom von dem verunreinigenden Chlorwasserstoffgas befreit wird.

Da das Chlor ein höheres spezifisches Gewicht besitzt als die atmosphärische Luft, so kann man Chlor auffangen, wenn man das Gas in einen Zylinder durch ein Glasrohr von oben einleitet. Das Chlor verdrängt allmählich die Luft und sammelt sich in dem Zylinder an, was dadurch zu erkennen ist, daß der Inhalt schließlich grün gefärbt erscheint. Von Wasser wird Chlor absorbiert, und

man verfährt zur Darstellung von Chlorwasser analog, wie es beim Schwefelwasserstoffgas (S. 20) beschrieben worden ist. Chlor wirkt stark bleichend, wie die schnelle Entfärbung vieler farbiger Lösungen (z. B. Indigolösung) lehrt.

Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Schwefelwasserstoffgas geht folgendes vor: Schwefelwasserstoffwasser ist, wie S. 21 ausgeführt worden ist, eine schwache Säure, muß also wenigstens teilweise in zwei einwertige $H^{\cdot}$-Ionen und das zweiwertige Anion S'' zerfallen sein. Da das Chlor eine viel größere Elektroaffinität als der Schwefel besitzt, so muß zunächst eine Reaktion in dem Sinne verlaufen, daß das unelektrische Chlor die Elektrizitätsladungen des Schwefelanions an sich zieht und Chlorionen bildet, während gleichzeitig unelektrischer Schwefel entsteht, der sich als Trübung in der Flüssigkeit abscheidet.

$$S'' + 2\,Cl = 2\,Cl' + S.$$

Leitet man längere Zeit Chlor in das Schwefelwasserstoffwasser ein, so verläuft weiterhin zwischen den Chloratomen und den in sehr geringer Menge im Wasser*) vorhandenen O''-Ionen, aus demselben Grunde, wie eben bei den S''-Ionen ausgeführt, die Reaktion

$$O'' + 2\,Cl = O + 2\,Cl'.$$

Die in dieser Weise gebildeten Sauerstoffatome, die auch die Bleichwirkung bedingen, oxydieren den zuerst ausgeschiedenen Schwefel zu SO_3, das mit dem vorhandenen Wasser Schwefelsäure bildet. Die zuerst entstandene Trübung durch Schwefel verliert sich also bei weiterem Einleiten von Chlor.

Chlor führt Metall-Kationen, die in mehreren Wertigkeitsstufen existieren können, aus den niederen in die höheren über; die Neigung des Chlors zur Ionenbildung (Elektroaffinität) zwingt in diesen Fällen das Metallion die weitere positive Ionenladung aufzunehmen, welche zur Elektroneutralisierung der negativen Ladung dient, die beim Übergang des Chlors in Cl'-Ionen neu auftritt (s. S. 36 und 39).

So wird Ferrosulfat durch Chlor in Ferrisalz verwandelt:

$$Fe^{\cdot\cdot} + Cl = Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Cl'.$$

Die Bildung von Ferri-Ionen zeigt sich durch das Auftreten der ihren Lösungen eigentümlichen braunen Farbe, in welche die schwach-grüne der Ferro-Ionen übergeht; die Bildung von Cl' kann durch $Ag^{\cdot}$ (s. S. 96) nachgewiesen werden.

*) H_2O dissociiert analog der Säure H_2SO_4 ebenfalls in zwei Stufen: I. $H_2O = H^{\cdot} + OH'$, II. $OH' = H^{\cdot} + O''$ (s. S. 17).

8. Darstellung von Schwefeldioxyd.

Schwefeldioxyd wird durch die Reaktion zwischen metallischem Kupfer und konzentrierter Schwefelsäure gebildet:

$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + 2H_2O + SO_2.$$

Die Darstellung wird in dem für die Bereitung der Salzsäure beschriebenen Apparate ausgeführt und das entweichende Gas in Wasser geleitet. Die Lösung des Schwefeldioxyds in Wasser färbt blaues Lakmuspapier rot, stellt also eine Säure dar. Beim Einleiten des SO_2 in Wasser vereinigen sich die beiden Körper großenteils

$$SO_2 + H_2O = H_2SO_3.$$

Die gelöste Verbindung H_2SO_3, die als schweflige Säure bezeichnet wird, ist in Wasserstoffionen und das zweiwertige Anion SO_3'' gespalten. Es ist nicht möglich, die Säure H_2SO_3 in wasserfreiem Zustande herzustellen, da sie sich bei allen hierher zielenden Versuchen in Wasser und Schwefeldioxyd zerlegt. Eine Verbindung, die durch Wasseraustritt aus einer Säure entsteht, wird als ihr Anhydrid bezeichnet; das Anhydrid regeneriert mit Wasser wieder die Säure. SO_2 ist also das Anhydrid der schwefligen Säure; es ist aber unrichtig, sie kurzweg schweflige Säure zu nennen, da der Charakter einer Säure an die H^+-Ionen gebunden ist.

Die Reaktion hört auf, wenn entweder das Kupfer oder die Schwefelsäure verbraucht sind. Das Reaktionsprodukt enthält außer dem Überschuß der reagierenden Stoffe die Verbindung Kupfersulfat $CuSO_4$. Beim Zusatz von viel Wasser zerfällt letzteres in seine Ionen und die Lösung enthält außer den Anionen SO_4'' Cu^{++}-Ionen, deren Existenz durch die für diese charakteristischen Reaktionen (s. S. 81 ff.) sowie ihre blaue Farbe erkennbar ist. Durch Eindunsten der Lösung kann auch der feste, krystallisierte Kupfervitriol ($CuSO_4 + 5H_2O$) erhalten werden.

SO_2 kann auch durch Reduktion von konzentrierter Schwefelsäure mittels Kohle erhalten werden:

$$C + 2H_2SO_4 = CO_2 + 2SO_2 + 2H_2O.$$

Das entstehende gasförmige Reaktionsprodukt enthält demnach nur $^2/_3$ des Gesamtvolums SO_2, während $^1/_3$ des Volumens aus CO_2 besteht.

Sättigt man Wasser mit diesem Gasgemisch, so enthält es nur $^2/_3$ derjenigen SO_2-Menge, die es bei Sättigung mit reinem (CO_2-freiem) SO_2 aufnehmen kann (s. S. 21).

Dies zeigt sich, wenn man über der gesättigten Lösung des Gasgemisches ($CO_2 + 2SO_2$) den Gasraum mit reinem SO_2 anfüllt, das Gefäß verschließt und schüttelt: der entstandene Unterdruck zeigt, daß die Lösung aus dem Gasraum noch SO_2 absorbiert hat.

---

9. Darstellung von Kohlendioxyd.

Kohlendioxyd entsteht durch die Einwirkung zwischen Calciumkarbonat (kohlensaurem Calcium) und einer Säure:

$$CaCO_3 + 2H^{\cdot} = Ca^{\cdot\cdot} + CO_2 + H_2O.$$

Das $CaCO_3$ ist im Wasser in geringer Menge gelöst und in $Ca^{\cdot\cdot}$- und CO_3''-Ionen dissociiert. Die letzteren verbinden sich wegen der Schwäche der Kohlensäure sehr weitgehend mit den $H^{\cdot}$-Ionen zu undissociiertem H_2CO_3, das seinerseits sich in CO_2 und H_2O spaltet. Das Verschwinden der $H^{\cdot}$-Ionen wird durch die neutrale Lakmus-Reaktion der nach beendigter Einwirkung entstehenden Lösung erwiesen. Säuren, die unlösliche Calciumsalze liefern, wie H_2SO_4, sind nicht verwendbar, weil das Salz das Karbonat einhüllt und vor weiterem Angriff schützt.

Die Reaktion geht bereits in der Kälte vor sich, weshalb der Vorgang in einem Erlenmeyerschen Kolben ausgeführt werden kann, an den zur Entfernung der durch das Kohlendioxyd mitgerissenen Säure eine Waschflasche mit Wasser angeschlossen wird.

Leitet man Kohlendioxyd in Wasser, so wird das Gas zum Teil von der Flüssigkeit gelöst. Die Lösung reagiert ganz schwach auf blaues Lakmuspapier und stellt also eine Säure vor. Ebenso, wie beim Schwefeldioxyd angegeben, verbindet sich das CO_2 mit Wasser zu einer neuen Verbindung:

$$CO_2 + H_2O = H_2CO_3.$$

Diese in geringer Menge im Wasser vorhandene Kohlensäure ist in zwei $H^{\cdot}$-Ionen und ein zweiwertiges Anion CO_3'' gespalten. Von diesen Ionen sind aber nur wenige im Wasser vorhanden, und infolge der geringen Konzentration der $H^{\cdot}$-Ionen ist die Kohlensäure eine sehr schwache Säure, wie auch die ganz geringe Rötung des blauen Lakmuspapiers beweist. Es ist nicht möglich, die Kohlensäure im freien Zustande darzustellen, da dieselbe stets in Wasser und CO_2 zerfällt. Das Kohlendioxyd ist also das Anhydrid der Kohlensäure, da es aus dieser durch Wasseraustritt entsteht oder durch Wasserzuführung in diese übergehen kann.

Eine Reaktion auf Kohlendioxyd ist die Trübung, die es beim Einströmen in Kalkwasser hervorruft. Kalkwasser, eine Lösung von $Ca(OH)_2$ in Wasser, enthält zweiwertige $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen und einwertige negative Hydroxylionen. Beim Einleiten von Kohlendioxyd in Wasser entstehen CO_3''-Ionen, die mit den Kationen $Ca^{\cdot\cdot}$ eine unlösliche Verbindung ergeben:

$$Ca^{\cdot\cdot} + CO_3'' = CaCO_3.$$

Wird das Einleiten des Kohlensäureanhydrids längere Zeit fortgesetzt, so löst sich der Niederschlag wieder auf, da das Calciumkarbonat in kohlendioxydhaltigem Wasser löslich ist. Das Kohlendioxyd kann aber leicht durch Temperaturerhöhung aus dem Wasser ausgetrieben werden, so daß der ursprüngliche Niederschlag von $CaCO_3$ beim Erwärmen der Lösung wiedererscheint.

Kohlensäureanhydrid entsteht bei der Verbrennung von Kohle oder kohlenstoffhaltigen Verbindungen.

Daß beim Verbrennen von Leuchtgas Kohlendioxyd entsteht, kann leicht dadurch gezeigt werden, daß eine kleine Flamme unter einen umgekehrten Trichter gestellt wird, und die Verbrennungsprodukte mittelst einer Saugpumpe durch eine Waschflasche mit Kalkwasser getrieben werden. Die fast sofort auftretende Trübung beweist das Vorhandensein von Kohlendioxyd. In unserer atmosphärischen Luft ist dauernd CO_2 enthalten (ca. 3 Vol. in 10'000 Vol. Luft). Leiten wir also atmosphärische Luft durch eine Flasche mit Kalkwasser, so wird ebenfalls eine Trübung entstehen müssen, die aber erst nach sehr viel längerer Zeit als beim vorigen Versuche deutlich wird. Auch bei der Atmung entsteht Kohlendioxyd, wie durch Einblasen des Atems in Kalkwasser ersichtlich wird.

Stöchiometrische Rechnung.

Wieviel Gramm Kohlenstoff sind nötig, damit durch Verbrennung ein Liter Kohlendioxyd unter normalen Bedingungen entsteht?

Nach der Gleichung

$$C + O_2 = CO_2$$

ergibt 1 Gramm-Atom = 12 gr Kohlenstoff 1 Mol = 22,4 Liter CO_2; also 1 Liter = $\frac{1}{22,4}$ Mol CO_2 entsteht aus $\frac{12}{22,4}$ = 5,36 Gramm Kohle.

---

10. Darstellung von Ammoniak.

Ammoniak wird durch die Reaktion zwischen Calcium-

oxyd (gebranntem Kalk) und Chlorammonium (Salmiak) erhalten:

$$CaO + 2NH_4Cl = CaCl_2 + H_2O + 2NH_3.$$

Zur Ausführung der Reaktion werden Calciumoxyd und Chlorammonium abgewogen. Durch Einsetzung der Atomgewichte in die obige Gleichung findet man, daß zur Umsetzung 56 g CaO und 107 g NH_4Cl nötig sind. Da aber der zur Anwendung gelangende gebrannte Kalk sehr unrein ist, d. h. viele nicht aus CaO bestehende Stoffe enthält, so wird von der abgewogenen Menge nur ein Bruchteil bei der Reaktion mitwirken, während der Salmiak fast reines NH_4Cl darstellt und vollständig umgesetzt werden kann. Werden also die berechneten Mengen der beiden Reagentien zur Einwirkung gebracht, so bleibt ein beträchtlicher Teil des Salmiaks unbenutzt zurück, was sehr unpraktisch ist, da der Salmiak viel wertvoller als der gebrannte Kalk ist. Man nimmt daher einen Überschuß von Kalk und benutzt etwa gleiche Gewichtsmengen der beiden Stoffe. Die Reaktion verläuft am besten, wenn man zunächst den gebrannten Kalk in Calciumhydroxyd (gelöschten Kalk) überführt (»löscht«), was durch Anspritzen mit Wasser erreicht werden kann:

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2.$$

Bei der Bildung des Hydroxyds entsteht eine so beträchtliche Wärmeentwickelung, daß ein Teil des aufgespritzten Wassers verdampft. Wenn man stets nur so viel Wasser auf den gebrannten Kalk gießt, als von demselben aufgesaugt wird, so zerfällt der gebrannte Kalk in ein trockenes Pulver von Calciumhydroxyd, das bequem mit dem Salmiak gemischt werden kann. Beim Mischen ist bereits der Geruch nach Ammoniak deutlich zu bemerken, der, wenn das Calciumhydroxyd feucht ist, sehr störend wirken kann. Das trockene Gemisch wird in einen Rundkolben gefüllt und mit so viel Wasser versetzt, daß der Kolbeninhalt einen dicken Brei bildet. Beim Erwärmen entweicht das Ammoniak, das stets Feuchtigkeit mit sich reißt, von der es aber nicht mittels Durchleitens durch konzentrierte Schwefelsäure (s. S. 18) befreit werden kann. Das Ammoniak ist nämlich ein Gas, das sich mit Säuren verbindet (s. unten). Zum Trocknen solcher Gase dienen am besten basische Körper, wie z. B. das Calciumoxyd. Dieses nimmt, wie eben dargelegt, begierig (daher die Wärmeentwicklung beim Löschen) Wasser auf, kann also als Trockenmittel dienen. An den Entwicklungskolben wird ein Trockenturm angeschlossen, der mit gebranntem

Kalk angefüllt ist und zwar nur lose, weil bei der Wasseraufnahme eine nicht unbeträchtliche Ausdehnung eintritt.

Von Wasser wird das Ammoniak sehr reichlich absorbiert. Die Lösung — im täglichen Leben Salmiakgeist genannt — enthält, bei gewöhnlicher Temperatur gesättigt, auf 1 Teil Wasser etwa 750 Raumteile des Gases. Daß die Auflösung wirklich sehr lebhaft vor sich geht, kann leicht dadurch erkannt werden, daß beim Zudrücken der Schlauchverbindung zwischen der Entwicklungsflasche und der Lösung das Wasser in der Zuleitungsröhre in die Höhe steigt, weil das in der Röhre befindliche Gas sofort absorbiert wird, und so ein gasverdünnter Raum entsteht. Das Wasser kann in derselben Weise wie früher (s. S. 20) beschrieben, mit Ammoniak gesättigt werden.

Die Lösung des Ammoniaks in Wasser reagiert basisch und muß daher Hydroxylionen enthalten (s. S. 16); es verbindet sich nämlich zunächst teilweise

$$NH_3 + H_2O = NH_4OH,$$

und dieses zerfällt in $NH_4^{\cdot}$- und OH'-Ionen.

In wässeriger Lösung ist also das Kation $NH_4^{\cdot}$ vorhanden, das als Ammonium bezeichnet wird und als der positiv elektrische Bestandteil vieler Salze bekannt ist. Dagegen ist es bis jetzt nicht möglich gewesen, das als Ion gut bekannte $NH_4^{\cdot}$ im unelektrischen (metallischen) Zustande darzustellen, da es bei allen Versuchen unter Abgabe von Wasserstoff Ammoniak bildet.

Da die Lösung des Ammoniaks eine Base darstellt, so muß es möglich sein, diese durch eine Säure zu neutralisieren. Die $H^{\cdot}$-Ionen der Säuren treten mit den OH'-Ionen der Base zusammen

$$H^{\cdot} + OH' = H_2O,$$

während das Anion der Säure und das Kation der Base in Lösung bleiben. Wählen wir zum Neutralisieren Salpetersäure, so bleiben die Ammonium-Ionen und die NO_3'-Ionen unverändert. Beim Eindunsten der Lösung krystallisiert das Salz Ammoniumnitrat NH_4NO_3 aus.

---

11. Darstellung von Soda nach dem Solvay-Prozess.

Unter Soda versteht man das wasserhaltige Salz Natriumkarbonat oder kohlensaures Natrium von der Zusammensetzung $Na_2CO_3 + 10\,H_2O$.

Die praktische Bedeutung der Soda liegt darin, daß sie infolge von Hydrolyse (s. S. 52) in wässriger Lösung sich wie sehr ver-

dünnte Natronlauge (s. S. 14. 15), also wie eine schwache Base verhält. Daher rührt ihre schwach ätzende und lösende Wirkung, die insbesondere zur Verseifung der Fette (unter Bindung von deren Fettsäuren) ausgedehnte technische Verwendung findet. Sie dient auch als Ausgangsmaterial für die Herstellung anderer Natriumsalze schwacher Säuren (Kieselsäure : Glas) infolge Bildung der sehr wenig dissociierten äußerst schwachen Säure H_2CO_3 (s. S. 27).

Die Darstellung der Soda geht aus von der in der Natur häufigsten und zugänglichsten aller Natriumverbindungen, dem Kochsalz.

In dem früher gebräuchlichsten Verfahren (Le Blanc) wurde Schwefelsäure benutzt und man gewann zunächst Na_2SO_4 (s. S. 17); dieses wurde durch Kohle in der Hitze zu Sulfid reduziert und mit $CaCO_3$ zu Na_2CO_3 umgesetzt. Chemisch einfacher ist der heute verbreitetere Solvay-Prozeß:

I. $NaCl + NH_3 + CO_2 + H_2O = NaHCO_3 + NH_4Cl.$

II. $2\,NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2.$

Das in II. gewonnene CO_2 kann wieder für I. benutzt werden; ebenso kann das NH_4Cl zu NH_3 mittels CaO regeneriert werden (s. S. 29) welch letzteres bei der technischen CO_2-Gewinnung durch Brennen von $CaCO_3$ zurückbleibt.

Zur Herstellung der Soda sättigt man 75 ccm nicht zu verdünnter Ammoniaklösung (spez. G. ca. 0,9) mit Ammoniumkarbonat und Chlornatrium durch Schütteln in einem verschließbaren Gefäße und gießt die Lösung von dem überschüssigen Salz in eine nicht zu enghalsige Flasche ab. Sodann versieht man dieselbe mit einem doppelt durchbohrten Korken, durch den einmal ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr bis fast auf den Boden des Gefäßes reicht, während ein zweites rechtwinklig gebogenes Rohr kurz unter dem Korken endigt. Durch das erstere Glasrohr leitet man Kohlendioxyd in die Ammoniaklösung und verschließt, sobald die Luft in der Flasche durch Kohlendioxyd verdrängt ist, das zweite Rohr mittels eines Stückchen Schlauches und einer Klemmschraube damit kein NH_3-Gas durch Fortführung verloren geht. Nach 1 bis $1^1/_2$ Stunden hört man mit der Gaszuleitung auf und läßt mehrere Stunden stehen. Es scheiden sich sodann Krystalle von $NaHCO_3$ an dem Boden des Gefäßes ab. Dieselben werden zur weiteren Bearbeitung abgesaugt und zwischen Filtrierpapier getrocknet. Das trockne Salz wird in einem Reagenzrohr erhitzt. Dabei geht die Umwandlung in das normale (sekundäre) Karbonat

vor sich, und man bemerkt das Entweichen von CO_2, indem ein am Glasstab in das Reagenzrohr gehaltener Kalkwassertropfen sich trübt.

---

12. Darstellung von Salpetersäure.

Salpetersäure wird durch Erhitzen von Kaliumnitrat (Kalisalpeter) und konzentrierter Schwefelsäure gewonnen:

$$2\,KNO_3 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,HNO_3.$$

In dieser Weise verläuft aber die Reaktion nur bei einer so hohen Temperatur, daß sich ein großer Teil der gebildeten Salpetersäure unter Entwickelung von roten Dämpfen (Stickstoffoxyden) zersetzt. Bei niedriger Temperatur, wo es leichter gelingt, die Salpetersäure unzersetzt zu erhalten, verläuft die Umsetzung folgendermaßen (vgl. S. 17):

$$KNO_3 + H_2SO_4 = KHSO_4 + HNO_3.$$

Es entsteht also ein primäres Salz, und um den Vorgang in der letzten Art zu leiten, muß man die aus den Molekulargewichten berechneten Mengen zusammen erhitzen. Die Erwärmung wird in einer tubulierten Retorte vorgenommen, in die zuerst der Salpeter geschüttet wird, zu dem man dann die konzentrierte Schwefelsäure fließen läßt. Die entstehende Salpetersäure wird beim Erhitzen gasförmig, steigt in die Höhe und verdichtet sich bei der Abkühlung in dem Hals der Retorte zu Tropfen; diese fließen den Hals hinunter und werden in einem vorgelegten Kolben aufgefangen, der durch eine Schale mit kaltem Wasser und befeuchtetes Filtrierpapier dauernd gekühlt wird.

Das Anhydrid der Salpetersäure entsteht dadurch, daß aus der Säure Wasser austritt. Da es nun unmöglich ist, daß von einer Molekel HNO_3 eine Molekel H_2O abgegeben wird, so muß die Anhydridbildung hier derart verlaufen, daß zwei Molekeln der Säure eine Molekel Wasser verlieren:

$$2\,HNO_3 - H_2O = N_2O_5.$$

---

13. Darstellung von Stickoxyd.

Der Stickstoff verbindet sich mit dem Sauerstoff in mannigfachen Verhältnissen. Außer dem eben erwähnten Salpetersäure-

anhydrid N_2O_5 sind noch die Verbindungen N_2O_4, NO_2, N_2O_3, NO und N_2O bekannt. Diese Reihe bildet ein vorzügliches Beispiel für das Daltonsche Gesetz der multiplen Proportionen.

Stickoxyd (Stickstoffoxyd) entsteht bei der Reaktion zwischen Kupfer und verdünnter Salpetersäure:

$$3\,Cu + 8\,HNO_3 = 3\,Cu(NO_3)_2 + 4\,H_2O + 2\,NO.$$

Das farblose Stickoxydgas NO bildet sofort, wenn es mit Sauerstoff, also auch atmosphärischer Luft zusammenkommt, das gelbrote Gas NO_2 (Stickstoffdioxyd). Wird also in einem Rundkolben durch Erwärmen von Kupfer und Salpetersäure Stickoxydgas entwickelt, so geht es sofort in Stickstoffdioxyd über, was sich durch das Auftreten einer gelben Färbung des Gasraums im Kolben zu erkennen gibt. Wird längere Zeit Stickoxyd entwickelt, so wird allmählich die Luft aus dem Entwickelungsgefäß verdrängt, und das dann entstehende NO findet keinen Sauerstoff mehr, um das Dioxyd zu bilden. Infolge dessen wird allmählich der Gasraum im Kolben farblos.

Anhang: Von den anderen Oxyden des Stickstoffs sind besonders wichtig das schon mehrfach erwähnte Stickstoffdioxyd und das Stickoxydul. Man stellt das erstere durch Erhitzen von Bleinitrat dar:

$$Pb(NO_3)_2 = PbO + 2\,NO_2 + O.$$

Das letztere entsteht beim Erhitzen von Ammoniumnitrat:

$$NH_4NO_3 = N_2O + 2\,H_2O.$$

Das Oxydul ist dadurch ausgezeichnet, daß es die meisten Verbrennungen ebenso gut wie Sauerstoff unterhält: es gibt seinen Sauerstoff unter Wärmeentwicklung ab.

Analyse.

I. Theoretische Grundlagen.

§ 1.

Die Aufgabe der Analyse ist es, in einer Substanz die chemischen Bestandteile zu erkennen oder von einander zu trennen.

Die Erkennung ist die leichtere Aufgabe, weil es dafür eine größere Zahl von Hülfsmitteln gibt, so die Wahrnehmung charakteristischer Farbreaktionen oder charakteristischer Gerüche, welche eine Trennung der hierdurch gekennzeichneten Stoffe von den übrigen aber nicht ermöglichen, außerdem natürlich alles, was für eine Trennung brauchbar ist.

Zur Trennung der Stoffe ist es erforderlich, sie in Verbindungen überzuführen, die sich durch mechanische Hülfsmittel von den anderen entfernen lassen. Das üblichste Verfahren hierfür ist die Ausscheidung in einem besonderen Aggregatzustand, d. h., da man die von einander zu trennenden Stoffe fast ausschließlich in gelöster, also flüssiger Form gemischt hat, die Überführung in feste unlösliche oder gasförmige flüchtige Verbindungen. Gase trennen sich von selbst von Flüssigkeiten bis auf einen kleinen gelöst bleibenden Teil, den man durch Erhitzen fast vollkommen austreiben kann. Die Trennung fester und flüssiger Körper vollzieht sich infolge ihres Dichteunterschiedes, indem der schwerere feste Körper sich zu Boden setzt (»Bodenkörper«). Um die beiden Aggregatformen einzeln zu untersuchen gießt man entweder die über dem Boden-

körper stehende Flüssigkeit ab, und entfernt ihren durch Benetzung am festen Körper zurückbleibenden Rest durch mehrfaches Aufgießen von Wasser, Durchschütteln, Absitzenlassen und erneutes Abgießen (Dekantieren) oder durch Filtrieren (s. S. 13). Das Auswaschen oder Dekantieren eines Niederschlages mit einer gegebenen Quantität Wasser geschieht am wirksamsten mittels oftmaliger Behandlung mit kleinen Mengen Wassers, die jedesmal möglichst weitgehend entfernt werden, ehe die neue Portion aufgegossen wird.

§ 2.

Die anorganischen Stoffe zeigen in auffälligem Gegensatz zu den organischen die Eigenschaft, sich in Lösung, vor allem in Wasser, so zu verhalten, als wenn sie aus zwei von einander wesentlich unabhängigen Teilen beständen. So geben z. B. alle Kalium-haltigen Verbindungen, gleichgültig, welches ihre anderen Bestandteile sind, eine Reihe identischer Reaktionen, die dem Kalium eigentümlich sind; ebenso zeigen alle Sulfate eine Reihe von anderen Reaktionen, die lediglich dem Sulfatbestandteil zuzuschreiben sind.

Diese unabhängigen Bestandteile anorganischer Verbindungen nennt man Ionen.

Ionenreaktionen.

Löst man ein Metall, z. B. Zink, in verschiedenen Säuren auf, so wird jedesmal Wasserstoff frei (s. S. 11), und es entsteht die wässerige Lösung der Verbindungen des Zinks mit den verschiedenen Säureresten. Daß in diesen Lösungen trotzdem das Zink stets in der gleichen Form, nämlich als Ion, vorhanden ist, wird dadurch erwiesen, daß alle Lösungen die identischen Zinkreaktionen (s. S. 67) ergeben.

Auch die Gleichheit der Wärmeentwicklung bei Auflösung eines Metalls in verschiedenen starken Säuren ist ein Beweis dafür, daß die erfolgende Reaktion in allen Fällen identisch ist, nämlich der Übergang des Metalls in Ionen bei gleichzeitiger Entladung von Wasserstoff-Ionen zu neutralem Wasserstoff-Gas. Dasselbe folgt aus der Gleichheit der Wärmeentwicklung bei der Neutralisation äquivalenter Mengen von starkdissociierten Säuren mit starkdissociierten Basen, wobei stets lediglich die $H^{\cdot}$-Ionen der Säuren mit

den OH′-Ionen der Basen undissociiertes Wasser bilden, während die Basiskationen und die Säureanionen als solche unverändert bleiben, z. B.

$$\underbrace{Na^{\cdot} + OH'}_{\text{Natriumhydroxyd-Ionen}} + \underbrace{H^{\cdot} + Cl'}_{\text{Salzsäure-Ionen}} = \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} + \underbrace{Na^{\cdot} + Cl'}_{\text{Ionen des Chlornatriums.}}$$

Elektrolyse.

Daß diese Ionen eine selbständige Existenz besitzen, hat man aus Messungen des Molekulargewichts bestätigt.

Da man weiterhin erkannt hat, daß überall, wo Ionen auftreten, auch elektrolytisches Leitvermögen vorhanden ist, indem die Ionen sich zu den Elektroden bewegen, so hat man geschlossen, daß die Elektrizität mit Hülfe der Ionen transportiert wird, daß also die Ionen Träger elektrischer Ladungen sind. Man hat infolgedessen zwischen Trägern positiver und solchen negativer Elektrizität zu unterscheiden und nennt jene Kationen, diese Anionen. Positive Ladungen werden durch $\cdot$, negative durch $'$ bezeichnet.

Versuch: Taucht man in eine Lösung von Kupferchlorid, welches die Ionen $Cu^{\cdot\cdot}$ und Cl' enthält, zwei mit den Polen einer elektrischen Stromquelle verbundene, also entgegengesetzt elektrisch geladene Metallplatten, so werden die positiv geladenen $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen von der negativ geladenen Kathode angezogen, die negativen Cl'-Ionen von der positiven Anode, bewegen sich infolgedessen zu den beiden Elektroden und geben diesen ihre Ladungen ab, indem sie in den elektrisch neutralen Zustand des Kupfermetalls und des Chlorgases übergehen (Elektrolyse).

Taucht man dagegen dieselben Metallplatten in destilliertes Wasser, so tritt wegen der kaum merklichen Ionen-Dissociation des Wassers kein elektrischer Strom auf.

Die Spaltung einer Verbindung in Ionen bezeichnet man als elektrolytische Dissociation oder Ionisation.

Elektroneutralität.

Da nun ionisierte Lösungen niemals das Auftreten freier elektrischer Ladungen zeigen, so müssen stets und in allen Lösungen gleichviel positive Ionenladungen und negative Ionenladungen vorhanden sein (Elektroneutralität); es sind also z. B. in der Lösung des Baryumchlorids $BaCl_2$ bei der elektrolytischen Dissociation Baryum-Ionen enthalten, deren elektrische Ionen-Ladung genau doppelt so groß ist, als die

jeder der beiden Chlor-Ionen, die gleichzeitig mit einem Baryumion entstehen. Die Ladungen aller Ionen sind für jede Valenz gleich groß. Mit dem Zeichen · (positiv) resp. ′ (negativ), also z. B. $Ba^{\cdot\cdot}$, Cl' wird demnach nicht nur das Vorzeichen, sondern auch die Größe für die Einheit der Valenzladung ausgedrückt. Reagieren ionisierte Stoffe miteinander unter Bildung undissociierter Verbindungen, so müssen stets genau gleichviele entgegengesetzte Ladungen in die Reaktion eintreten.

Formeln.

Diese Verhältnisse müssen bei der Aufstellung von Formeln stets beachtet werden. Handelt es sich z. B. um die Verbindung eines 3 wertigen Kations mit einem 2 wertigen Anion, wie $As^{\cdot\cdot\cdot}$ und S'', so sind solche Ionenzahlen in die Gleichung einzusetzen, daß die Summe der positiven Ladungen gleich der der negativen wird, also:

$$2\,As^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,S'' = As_2S_3.$$
$$(6^{\cdot}) + (6') = 0$$

§ 3.

Dissociationsgrad.

Der Grad des Zerfalls in Ionen, der »Dissociationsgrad« ist bei ein und derselben Verbindung etwas abhängig von der Temperatur und steigt immer, wenn auch langsam, mit zunehmender Verdünnung. Dagegen bedingt die Verschiedenheit der Stoffe häufig sehr große Unterschiede im Dissociationsgrad. Starke Elektrolyte nennt man solche, die eine große Tendenz zur Ionenspaltung haben, deshalb schon in konzentrierten Lösungen zum großen Teile ionisiert sind, während schwache Elektrolyte erst durch große Verdünnung zu erheblichem Bruchteil in Ionen zerfallen.

Elektroaffinität.

Die Ionen der verschiedenen Stoffe haben nämlich eine verschiedene Elektroaffinität, d. h. eine verschieden große Bindungskraft für ihre elektrische Ladung. Man bezeichnet als starke Ionen diejenigen, welche ihre Ionenladung sehr fest halten, als schwache die, welche leicht geneigt sind, die Ladung abzugeben.

Starke Ionen bilden in der Regel lösliche Verbindungen von hohem Dissociationsgrad, Verbindungen schwacher Ionen sind meist schwerlöslich oder sehr wenig dissociiert, sodaß ihre Lösungen wenig Ionen enthalten. Zu den stärksten Ionen gehören $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $Li^{\cdot}$, NO_3', F'; zu den schwächsten gehören die Edelmetalle $Hg^{\cdot\cdot}$, $Au^{\cdot\cdot\cdot}$, $Pt^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ und die Anionen OH', O'', S'', CN'.

§ 4.

Trifft ein stark elektroaffiner, nicht im Ionenzustand befindlicher Stoff mit einem Ion von geringerer Elektroaffinität zusammen, so entreißt er diesem die Ionenladung, indem er selbst zum Ion wird, während der schwächer elektroaffine Stoff in den elektrisch neutralen Zustand übergeht:

Versuch: So geht metallisches Zink mit Bleiionen als Zinkion unter Abscheidung von metallischem Blei in Lösung (s. w. u.):

$$Zn + Pb^{\cdot\cdot} = Zn^{\cdot\cdot} + Pb;$$

Blei scheidet wieder Kupferionen als Metall aus, Kupfer entlädt seinerseits Quecksilberionen etc. Demnach ist die Reihenfolge dieser Metalle nach abnehmender Elektroaffinität: Zn, Pb, Cu, Hg.

Ebenso reagiert Chlorgas mit Brom-Ionen unter Bildung von Chlor-Ionen und neutralem Brom, und dieses mit Jod-Ionen unter Bildung von Brom-Ionen und freiem Jod. Letzteres läßt sich in einfacher Weise mittels Durchschüttelns einer wässrigen Jodkaliumlösung mit einer gelbgefärbten Lösung von freiem Brom in Schwefelkohlenstoff zeigen, wobei die Gelbfärbung des Brom-Schwefelkohlenstoffs in die Violettfärbung von Jod-Schwefelkohlenstoff übergeht.

Jod ist wiederum stärker elektroaffin als Schwefel-Ionen, sodaß diese als gelber fester Schwefel in elektrisch neutralem Zustande aus Natriumsulfidlösung durch Jod ausgeschieden werden. Nach abnehmender Stärke geordnet, ergeben diese Anionen also die Reihe: Cl, Br, J, S.

Oxydation u. Reduktion.

Man bezeichnet solche Reaktionen, bei denen die beteiligten Stoffe Ionenladungen aufnehmen oder abgeben, als Oxydationen und Reduktionen. Die Aufnahme von $^{\cdot}$ oder die Abgabe von $'$ heißt Oxydation, die Abgabe von $^{\cdot}$ oder Aufnahme von $'$ heißt Reduktion. Da nach dem Gesetz der Elektroneutralität (s. S. 36) keine freie Elek-

trizität auftritt, so muß mit einem Eintreten oder Austreten einer Ladung der einen Art stets das der anderen Art Hand in Hand gehen, d. h. also jeder Oxydationsvorgang ist von einem Reduktionsvorgang und vice versa begleitet.

So entstanden (S. 25) durch Einleiten von Chlorgas in eine Lösung von Ferro-Salz einerseits Ferri-Salz, andererseits Chlor-Ionen gemäß der Gleichung

$$Fe^{\cdot\cdot} + Cl = Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Cl'.$$

Hierbei stellt der Übergang von $Fe^{\cdot\cdot}$ zu $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ den Oxydationsvorgang, der von Cl in Cl′ den Reduktionsvorgang dar.

Versuch: Entsprechend werden Cupri-Salze durch Jod-Ionen zu Cupro-Ionen reduziert, während sich gleichzeitig Jod-Ionen zu elementarem Jod oxydieren (s. S. 82)

$$Cu^{\cdot\cdot} + J' = Cu^{\cdot} + J.$$

In diesem Sinne bezeichnet man auch den Übergang eines Metalls in Ionenform, d. h. in ein Salz, als Oxydation, seine Abscheidung aus einer Lösung als Reduktion.

Sonach stellt die oben besprochene Reaktion (s. S. 38) die Oxydation des Zinkmetalls durch Bleisalzlösung und die gleichzeitige Reduktion des Bleisalzes durch Zinkmetall dar.

Die Bezeichnung »Oxydation« rührt daher, daß man früher bei allen solchen Reaktionen eine Beteiligung des (der Luft oder dem Wasser entstammenden) Sauerstoffs annahm, wie bei der Entstehung von CuO aus Cu + O. Dementsprechend wurden damals auch die Salze als Verbindungen von Oxyden angesehen, z. B. $FeSO_4$ als $FeO.SO_3$ oder $Fe_2(SO_4)_3$ als $Fe_2O_3.3\,SO_3$. Diese Auffassung ist aber unzureichend für die Haloidsalze, da sie keinen Sauerstoff enthalten. Der Wechsel der Ionenladungen ist also die allgemeinere, deshalb zweckmäßigere Auffassung.

Sie läßt sich nämlich auch ohne Schwierigkeit auf die Fälle anwenden, wo die Oxydation zweifellos eine Wirkung des Sauerstoffs ist. Dieser besitzt nämlich, ganz so wie oben das Chlor, die Fähigkeit Anionen von der Formel O″ zu bilden und zur Aufrechterhaltung der Elektroneutralität positive Ionenladungen zu erzeugen oder zu vermehren. Verbindungen wie CuO sind daher, wenn auch äußerst wenig ionisiert, als aus $Cu^{\cdot\cdot}$ und O″ entstanden aufzufassen. Die O″-Ionen sind extrem schwach, in wässrigen Lösungen sind sie in merklichen Konzentrationen nicht stabil, sondern lagern sich mit

Wasser oder anderen Oxyden zu komplexen Anionen (s. nächstes Kapitel) zusammen:

$$O'' + H_2O = 2OH'; \quad O'' + SO_3 = SO_4''; \quad O'' + CrO_3 = CrO_4'';$$
$$O'' + 2CrO_3 = Cr_2O_7''; \quad O'' + N_2O_5 = 2NO_3'.$$

Nach dieser Auffassung lassen sich die Oxydationswirkungen höherer Oxyde in einfacher Weise darstellen:

Das Chromat-Ion CrO_4'' enthält CrO_3, dem die Ionen $Cr^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot} + 3\,O''$ entsprechen. Das erstere besitzt die Fähigkeit, durch Abspaltung von $3^{\cdot}$ in die 3-wertigen Chrom-Ionen $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ überzugehen. Der Reduktion

$$Cr^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot} = Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 3^{\cdot}$$

muß parallel eine Oxydation verlaufen, bei der die $3^{\cdot}$ verwertet werden. So kommt z. B. die Reaktion S. 108 zustande, wo es sich um Reduktion von Chromat durch H_2S, oder was gleichbedeutend ist, um die Oxydation von H_2S durch Chromat handelt.

Man kann sie in folgender Weise formulieren:

$$2\,Cr^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot} + 3\,S'' = 2\,Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,S$$
$$(6\,O'' \quad + 6\,H^{\cdot} = 3\,O'' \quad + 3\,H_2O).$$

Während von den 6 O, die den $2\,Cr^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$ entsprachen, $3\,O''$ zur Elektroneutralisation von den entstandenen $2\,Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ beansprucht werden, bilden die übrigen $3\,O''$ mit den $6\,H^{\cdot}$ des in Reaktion getretenen Schwefelwasserstoffs $3\,H_2O$, wie die unter der Hauptgleichung verzeichnete Nebengleichung erweist. Um Ausscheidung von unlöslichem Cr_2O_3 zu vermeiden, muß man eine entsprechende Menge von Säure zusetzen. Analog sind die wichtigen Oxydationswirkungen der Salpetersäure zu behandeln, bei der es sich um die Reduktion des Oxyds N_2O_5, also des 5-wertigen Stickstoffs $N^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$ handelt. Bis zu welcher niedrigeren Wertigkeitsstufe der Stickstoff fällt, hängt von der jeweiligen Reaktion ab. Häufig führt sie zu NO, also dem zweiwertigen $N^{\cdot\cdot}$; so z. B. bei der Oxydation der Ferro- zu Ferriverbindungen:

$$2\,N^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot} + 6\,Fe^{\cdot\cdot} = 2\,N^{\cdot\cdot} + \overbrace{6\,Fe^{\cdot\cdot\cdot}}$$
$$(5\,O'' \quad + 12\,Cl' = 2\,O'' + \underbrace{3\,O'' + 12\,Cl'}).$$

Auch hier muß durch überschüssige Säure der Abscheidung von Oxyd vorgebeugt werden.

In manchen Fällen geht die Reduktion des Stickstoffs bis zur Bildung von NH_3, worin der Stickstoff mit $3\,H^{\cdot}$ eine elektroneutrale Verbindung bildet, also als N''' behandelt werden muß. Der Übergang von $N^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$ zu N''' entspricht demnach der Abgabe von $8^{\cdot}$,

wie z. B. bei der Reduktion der Salpetersäure durch nascierenden Wasserstoff (s. S. 101)

$$2N^{\cdots\cdots} + 16H = 10H^{\cdot} + \underbrace{6H^{\cdot} + 2N'''} = 10H^{\cdot} + 2NH_3$$
$$(5O'' \qquad = 5O'' \qquad = 5O'').$$

Vielfach ist es einfacher statt der Oxyde, CrO_3, N_2O_5, die entsprechenden Anionen, wie CrO_4'', NO_3', in die Gleichungen einzusetzen. Dann ist die Ladungszahl des in der Wertigkeit sinkenden Elements so zu berechnen, daß sie mit der Ladung der O-Atome zusammengerechnet die Ladung des gesamten Anions liefert: so müssen z. B. in CrO_4'' die 8′ der 4 O″ durch $6^{\cdot}$ (also $Cr^{\cdots\cdots}$) kompensiert werden, um das zweiwertig negative Anion CrO_4'' zu ergeben.

§ 5.

Komplex-Ionen. Anomale Reaktionen.

Schwache Ionen bilden häufig mit anderen Molekeln oder durch Anlagerung an andere schwache Ionen Komplex-Ionen, indem sie sich so, ihrer geringen Elektroaffinität entsprechend, selbständiger Ionenbildung entziehen. Diese Komplex-Ionen sind stärker als ihre einzelnen Ionenbestandteile (Einzelionen), und bilden daher (s. § 3, S. 38) in der Regel sehr lösliche Salze, in denen die den Einzelionen eigentümlichen Fällungsreaktionen nicht erfolgen, es sei denn, daß der Ionenkomplex in merklichem Grade in Einzelionen zerfällt, so daß von diesen trotz der Komplexbildung zur Reaktion ausreichende Mengen vorhanden sind. Umgekehrt lösen sich unter Komplexbildung die Einzelionen-Fällungen in solchen Mitteln auf, die zur Bildung von Komplexen mit den Einzelionen Anlaß geben. Komplexe Ionen haben häufig sehr verschiedene Farbe von der der Einzelionen, und können durch solche Farbänderungen erkannt werden. (S. auch § 6 und § 7.)

So werden die hellblauen Cupri-Ionen durch die in Ammoniaklösung enthaltenen OH'-Ionen zunächst als Cupri-Hydroxyd gefällt, und die Lösung enthält dann nur eine der Löslichkeit dieses Hydroxyds entsprechende sehr geringe Menge von $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen, die eine kaum merkliche Blaufärbung bedingt. Bei Zusatz von weiterem Ammoniak addiert sich das darin befindliche NH_3 zunächst an die wenigen in der Lösung gebliebenen $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen und

verwandelt sie in tiefblaue $[Cu.4NH_3]^{\cdot\cdot}$ Cupri-Ammoniak-Ionen, die mit OH'-Ionen keinen Niederschlag geben. Da nun keine Cupri-Ionen mehr vorhanden sind, gehen aus dem Hydroxydniederschlag wieder einige Cupri-Ionen in Lösung, um ihre gestörte Sättigungskonzentration wieder herzustellen; dieselben fallen — genügende NH_3-Mengen vorausgesetzt — wiederum dem NH_3 anheim und so fort, bis entweder alles NH_3 oder alles Kupfer des Niederschlags in Kupferammoniak-Ionen übergegangen ist. In der Kupferammoniaklösung ist durch die OH'-Ionen weder einer Ammoniaklösung, noch einer Alkalilauge ein Kupferhydroxydniederschlag erhältlich, weil die dazu erforderliche Menge von $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen fehlt. Dennoch sind die Cupri-Ammoniak-Ionen, wenn auch zu sehr kleinem Teil, in $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen und NH_3 dissociiert, und letztere sind, wenn auch nicht durch OH', so doch durch andere Reagentien nachweisbar, die nur diese minimalen $Cu^{\cdot\cdot}$-Konzentrationen zur Niederschlagsbildung erfordern, so durch S''-Ionen, die demnach aus Kupferammoniaklösung CuS fällen. Die hierdurch beseitigten $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen ergänzen sich aus den Cupri-Ammoniak-Ionen durch weiter erfolgende Dissociation in NH_3 und $Cu^{\cdot\cdot}$, letzteres wird wiederum von S''-Ionen beseitigt, und so fort, bis fast alles $Cu^{\cdot\cdot}$ derart in CuS übergeht.

Die an CuS gesättigte Lösung enthält noch immer, wenn auch nur Spuren von $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen, die sich mit Cyan-Ionen zu einem komplexen farblosen Anion vereinigen, in welchem die Konzentration der — physikalisch zwar immer noch meßbaren — $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen derart gering ist, daß sie durch kein chemisches Reagens mehr nachweisbar ist. Deshalb geben Cyanidlösungen von Kupfer keine Fällungen oder, was nichts anderes ist, sämtliche Kupferfällungen lösen sich durch Cyan-Ionen auf.

§ 6.

Massenwirkungs-Gesetz.

Wenn ein Stoff mit einem andern unter Bildung eines dritten Stoffes reagiert, so verläuft die Reaktion niemals vollständig, sondern es bleibt stets eine bestimmte, wenn auch häufig sehr kleine Menge der Ausgangsstoffe übrig. Dies rührt daher, daß jeder Stoff ein Bestreben hat, seine Konzentration möglichst zu verringern; diese Tendenz äußert sich bei den Gasen als ihr Druck, vermöge dessen sie sich in jedes ihnen erreichbare Volumen ausdehnen. Das Bestreben würde vollständig erfüllt werden, wenn ein Stoff gänzlich,

z. B. durch Übergang in einen anderen, verschwinden könnte. Da jedoch auch den neugebildeten Stoffen, den Reaktionsprodukten, eine gleiche Tendenz zur Konzentrationsverringerung zukommt, die derjenigen der reagierenden Stoffe entgegenwirkt, so bleibt die Reaktion bei einem Punkte stehen, wo diese entgegengesetzten Tendenzen sich gerade gleich sind (chemisches Gleichgewicht). Um zu bezeichnen, daß eine Reaktion nach beiden Richtungen ihrer Reaktionsgleichung unvollständig verläuft und zu einem Gleichgewicht führt, ersetzt man das gewöhnliche = durch $\rightleftarrows$, z. B.: $ZnS + 2H^{\cdot} \rightleftarrows Zn^{\cdot\cdot} + H_2S$. Die Größe der Reaktionstendenz ist proportional der in der Volumeinheit vorhandenen Masse (Konzentration) jedes Stoffes; das Bestreben, unter Bildung eines Reaktionsproduktes zu verschwinden, ist also den Konzentrationen (r_a, r_b ...) der reaktionsfähigen Stoffe proportional, dagegen umgekehrt proportional der Konzentration des Reaktionsproduktes R. (Massenwirkungsgesetz). Es ist also die Proportionalitätskonstante, das Maß der einander entgegenwirkenden Kräfte:

$$k = \frac{r_a \cdot r_b}{R},$$

oder es ist, da $r_a \cdot r_b = k \cdot R$, die Konzentration des Reaktionsprodukts den multiplizierten Konzentrationen der reagierenden Stoffe proportional.

Ist k sehr groß, so bleibt im Gleichgewicht viel r_a und r_b neben wenig R bestehen; ist k sehr klein, so bildet sich sehr viel R, und es verschwindet fast alles r_a und r_b.

Treffen z. B. in einer Lösung zwei Ionen r_a und r_b zusammen, deren Verbindung (R) wenig ionisiert (ihre „Dissociationskonstante" k klein) ist, so bildet sich diese Verbindung, indem ein großer Teil der betreffenden Ionen dazu verbraucht wird. Deshalb entsteht das kaum dissociierte H_2O aus $H^{\cdot}$ und OH'-Ionen (bei der Neutralisation [s. S. 15]), es bilden sich die schwache Essigsäure, Kohlensäure, Blausäure etc., wenn man in ihre stark dissociierten Alkali-Salze die $H^{\cdot}$-Ionen starker Säuren bringt. Dagegen entsteht keine nennenswerte Menge der schwachen Säure, wenn man ihre schwach

dissociierten Salze mit Säure versetzt: so entwickelt sich keine Blausäure aus Mercuricyanid und Salzsäure, weil zwar viel $H^{\cdot}$- aber kaum CN'-Ionen zugegen sind, sodaß das Produkt ihrer Konzentrationen klein bleiben muß.

So entstehen z. B. aus den blauen Cupri-Ionen und Chlor-Ionen gelbe „selbstkomplexe" Cu-haltige Anionen (z. B. $[CuCl_3 . 2Cl']$); es ist also

$$(Cu^{\cdot\cdot}) . (Cl')^n = k . (CuCl_2 . nCl')),$$

wenn die eingeklammerten Symbole die Konzentrationen der betreffenden Stoffe bedeuten. Die für das chemische Gleichgewicht erforderliche Konzentration der komplexen Anionen wächst also mit derjenigen der $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen und derjenigen der Cl'-Ionen; während verdünnte Lösungen die rein blaue $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionenfarbe zeigen und von den gelben komplexen nichts wahrnehmen lassen, verrät sich ihre reichlichere Bildung, wenn man die Lösung (durch Abdampfen von Wasser) konzentriert, wobei sie stärker und stärker grün wird (Mischfarbe des Blau der $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen und des Gelb der Komplexe); auch die Konzentrationserhöhung der $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen allein (durch Zusatz gesättigter Lösung von Kupfernitrat) oder der Cl'-Ionen allein (Zusatz von Kochsalz oder Salzsäure) führt die Grünfärbung herbei, indem bei $Cu^{\cdot\cdot}$-Vermehrung Cl'-Ionen, bei Cl'-Vermehrung $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen durch Überführung in Komplexe verbraucht werden. Da die Cl'-Konzentration in höherer Potenz steht, ist der Zusatz von Cl'-Ionen erheblich wirksamer als von $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen. Ein Zusatz von Quecksilberchlorid $HgCl_2$ bringt keine Farbänderung hervor, da es sehr schwach dissociiert ist, also nur sehr wenig Cl'-Ionen enthält. Daß andererseits auch in den grünen Lösungen noch $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen vorhanden sind, wird durch das Eintreten ihrer Reaktionen (s. S. 81 ff., z. B. mit H_2S) nachgewiesen.

Ganz analog bildet sich aus $NH_4^{\cdot}$-Ionen und OH'-Ionen undissociiertes NH_4OH, und wässerige Ammoniaklösungen enthalten diese drei Stoffe im Gleichgewicht nebeneinander, so daß $(NH_4^{\cdot}) . (OH') = k . (NH_4OH)$ ist, wobei $NH_4^{\cdot}$ und OH' in äquivalenter Menge vorhanden sein müssen (s. § 2, S. 36). Fügt man aber (in Gestalt eines NH_4-Salzes) mehr NH_4-Ionen hinzu, so müssen durch diese mehr OH-Ionen in undissociiertes Ammoniumhydroxyd übergeführt werden, damit wieder Gleichgewicht eintritt. Diese Verminderung der OH'-Konzentration von Ammoniak durch Ammonium-Ionen ist sehr bedeutend, und da die OH'-Konzentration die basische Natur bedingt (s. S. 16), so ist Ammoniak bei Gegenwart von stark dissociierten Ammonsalzen viel schwächer

basisch, als in reiner Lösung, wovon in der Analyse vielfach Gebrauch gemacht wird.

Aus genau demselben Grunde sind schwache Säuren bei Gegenwart eines Überschusses ihrer Säureanionen, also ihrer stark dissociierten Salze, viel ärmer an $H^{\cdot}$-Ionen, also viel weniger sauer, als ohne solchen Salzzusatz; bei Überschuss von $H^{\cdot}$-Ionen, also bei Zusatz stark dissociierter Säuren, verschwinden dagegen die Anionen der schwachen Säuren (z. B. S'' in H_2S) fast völlig, was für die Sulfid-Fällungen maßgebend ist.

Ganz allgemein gilt, daß in der Lösung eines schwach dissociierten Stoffes die Konzentration der einen seiner beiden Ionenarten stark verringert wird, wenn die andere durch einen Zusatz stark vermehrt wird.

§ 7.

Löslichkeit.

Die Löslichkeit vieler Verbindungen ist so gering, daß sie lange Zeit unbeobachtet geblieben ist, doch bilden auch sie, ebenso wie die deutlich löslichen Stoffe, gesättigte Lösungen von bestimmter Konzentration. Diese Sättigungskonzentration ist also in jeder Lösung vorhanden, die mit einer solchen Verbindung in Berührung steht. Der gelöste Anteil besteht, wie bei jedem Elektrolyten, aus Undissociiertem und Ionen; nur die Konzentration des ersteren wird durch die Gegenwart des Bodenkörpers konstant erhalten.

Die Gesamtkonzentration eines schwerlöslichen Stoffes besteht aber wegen seiner großen Verdünnung in der Lösung zum allergrößten Teil aus seinen Ionen.

Entsteht in einer Lösung eine schwerlösliche Verbindung bei einer Reaktion, so muß sich soviel aus der Lösung als „Niederschlag“ abscheiden, als über die zur Sättigung an Undissociiertem nötige Menge gebildet wird.

Löslichkeitsprodukt.

Der von dem Reaktionsprodukt ausgeübte Gegendruck gegen die Reaktion ist also konstant, weil die Lösung immer die der Löslichkeit des Reaktionsprodukts entsprechende Sättigungskonzentration S des Undissociierten enthält. Es ist also bei vorhandenem Niederschlag:

$$\frac{r_a \cdot r_b}{S} = k$$

oder

$$r_a \cdot r_b = k \cdot S = L;$$

andererseits muß das Produkt aus den Konzentrationen der reagierenden Ionen den Wert L (Löslichkeitsprodukt) mindestens besitzen, wenn die Sättigungskonzentration des undissociierten Reaktionsprodukts erreicht werden, und ein Niederschlag sich bilden soll. Ist also das Produkt der reagierenden Ionenkonzentrationen kleiner, so tritt ein Niederschlag nicht auf; oder verringert man in der Lösung bei vorhandenem Niederschlag die Konzentration eines der Ionen, aus denen er entstand, so dissociiert ein Teil von S und die dadurch verminderte Konzentration des Undissociierten ergänzt sich zur Sättigung S, d. h. der Bodenkörper löst sich so lange wieder auf, bis das Löslichkeitsprodukt wieder erreicht ist. Vergrößert man andererseits durch Zusatz eines Elektrolyten mit einem gleichen Ion die Konzentration des einen Ions des Niederschlages, so muß zur Erfüllung des Löslichkeitsprodukts die Konzentration des anderen Ions zurückgehen. Das hierdurch zunächst entstehende Undissociierte muß sich aber wegen der dafür bereits vorhandenen Sättigung ausscheiden. Die Gesamtlöslichkeit nimmt also durch einen solchen Zusatz ab.

Zinksulfid ZnS entsteht aus $Zn^{\cdot\cdot}$-Ionen und S''-Ionen und ist ziemlich schwer löslich, sodaß

$$L = (Zn^{\cdot\cdot}) \cdot (S'')$$

ein ziemlich kleiner Betrag ist. Daher erzeugen auch die wenigen S''-Ionen des sehr schwach dissociierten Schwefelwasserstoffs einen Niederschlag, d. h. sie genügen, um im Produkt mit der $Zn^{\cdot\cdot}$-Konzentration den Wert L des Löslichkeitsprodukts zu erreichen. Vermindert man jedoch die S''-Ionen-Konzentration des Schwefelwasserstoffs, indem man Säuren von starkem $H^{\cdot}$-Ionen Gehalt zusetzt (s. vor. Abschnitt), so wird $(Zn^{\cdot\cdot}) \cdot (S'') < L$, und es entsteht kein ZnS-Niederschlag, oder ein vorhandener ZnS-Niederschlag löst sich in starker Säure.

Ganz allgemein werden Niederschläge mit einem schwachen Anion immer dann durch Gegenwart von $H^{\cdot}$-Ionen in Lösung gebracht, wenn die Anionen mit $H^{\cdot}$ eine sehr schwach dissociierte Verbindung (s. vor. §: k sehr klein) bilden, und die Anionenkon-

zentration, also die Löslichkeit des Niederschlages nicht zu gering ist. Diese Bedingungen sind stets erfüllt bei den Phosphat-, Karbonat-, Cyan- und den organischen Säure-Niederschlägen, die deshalb in starken Säuren löslich sind.

Die Sulfide stärkerer Löslichkeit, wie z. B. MnS, bilden sich garnicht aus H_2S, da dessen geringe S''-Ionen-Konzentration zur Erreichung ihrer höheren Löslichkeitsprodukte nicht genügt; dagegen wird mittelst der höheren S''-Konzentration des Schwefelammoniums das Löslichkeitsprodukt überschritten und somit Fällung erzielt.

Stellt man durch Sättigen von Wasser mit Kochsalz das Löslichkeitsprodukt $(Na^{\cdot}) \cdot (Cl')$ her und vermehrt dann die Cl'-Konzentration durch Einleiten von HCl-Gas (nicht durch HCl-Lösung!), so muß soviel Kochsalz abgeschieden werden, daß das in Lösung verbleibende $Na^{\cdot}$ mit der vergrößerten Cl'-Konzentration das frühere Löslichkeitsprodukt ergibt.

Enthält ein Reagens zwei Ionen, die beide mit einem anderen Ion schwerlösliche Verbindungen bilden, so fällt vorwiegend die schwerer lösliche der beiden Verbindungen, weil deren Löslichkeitsprodukt das niedrigere ist, also noch überschritten wird, wenn das der anderen nicht mehr erreicht wird. Bei annähernd gleicher Löslichkeit fallen gemischte Niederschläge (s. Alkalikarbonatreaktionen mit Zn, Mg, Al, Cr).

Setzt man zu einem Metallniederschlag Anionen, mit denen das Metall eine schwerer lösliche Verbindung als den ursprünglichen Niederschlag bildet, so wandelt sich dieser in die schwerer lösliche Verbindung um, da die letztere durch die neuen Anionen zunächst mit den wenigen noch gelösten Metallkationen gebildet wird, worauf aus dem ersten Niederschlag zur Herstellung seines Löslichkeitsgleichgewichts neue Quantitäten in Lösung gehen, ihre Metallionen wieder mit neuen Anionen sich niederschlagen, etc., während dabei die Anionen des ersten Niederschlags in Lösung gehen.

Versuch: So ist das braune Silberchromat Ag_2CrO_4 löslicher

als das weiße AgCl. Digeriert man daher Ag_2CrO_4 mit Cl'-Ionen (man nehme viel Ag_2CrO_4 und setze so lange starke KCl-Lösung zu, bis der Niederschlag hell geworden ist), so verwandelt sich der Niederschlag in AgCl, und die Lösung enthält CrO_4''-Ionen, wie ihre gelbe Farbe erkennen läßt. (Prinzip des Patent-Marine-Lots.) Ebenso verwandeln sich die Niederschläge

$PbCl_2$	(weiß)	in	PbS (schwarz)	durch S''-Ionen
$Cu(OH)_2$	(blau)	in	CuS (schwarz)	durch S''-Ionen
$Cd(CN)_2$	(weiß)	in	CdS (gelb)	durch S''-Ionen
AgCl	(weiß)	in	Ag_2S (schwarz)	durch S''-Ionen
$PbCl_2$	(weiß)	in	PbJ_2 (gelb)	durch J'-Ionen
HgO	(gelb)	in	HgJ_2 (rot)	durch J'-Ionen

und diese in PbS (schwarz), HgS (schwarz) } durch S''Ionen.

§ 8.

Bei der elektrolytischen Dissociation handelt es sich um einen Zerfall der Molekeln in Ionen, dessen Betrag durch die Affinität der Ionen zu einander bestimmt wird. Eine weitgehende Dissociation kann man einerseits als die Folge einer starken Affinität der Molekelteile zur Bindung von Elektrizität (Elektroaffinität) auffassen, aber auch anderseits als das Kennzeichen einer geringen Affinität der Ionen zur gegenseitigen Bindung.

Dissociation. Ganz ebenso ist auch der Zerfall aufzufassen, den eine Reihe von Verbindungen erleiden, deren Zerfallsprodukte nicht Ionen, sondern Molekeln sind. Solche Zersetzungen, die auch einen Gleichgewichtszustand zwischen Unzersetztem und Zerfallsprodukten ergeben, werden als Dissociation schlechthin bezeichnet.

Beispiele dafür sind:

$$PCl_5 \rightleftarrows PCl_3 + Cl_2; \qquad NH_4Cl \rightleftarrows NH_3 + HCl;$$
$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2;$$
$$CuSO_4 . 5H_2O \rightleftarrows CuSO_4 . 3H_2O + 2H_2O;$$
$$CuSO_4 . 3H_2O \rightleftarrows CuSO_4 . H_2O + 2H_2O \text{ etc.}$$

Das Massenwirkungsgesetz gibt natürlich auch für diese Gleichgewichte jedesmal eine Konzentrationsgleichung für

die Mengen von Undissociiertem und Dissociationsprodukten.

Beim PCl_5 sind alle 3 Bestandteile des Gleichgewichts im Gasraum vorhanden. Druckerhöhung vergrößert jede der Konzentrationen im gleichen Betrage (z. B. n-fach), da sie die gleiche Substanzmenge in ein (n-fach) kleineres Volumen drängt. Wenn also anfangs die Konzentrationen (PCl_5), (PCl_3), (Cl_2) waren, so gilt die Gleichgewichtsbedingung (s. S. 43)

$$\frac{(PCl_3)\,(Cl_2)}{(PCl_5)} = K.$$

Dieser konstante Wert K muß nun für alle Konzentrationsveränderungen das Verhältnis der Bestandteile regeln. Nun sieht man, daß bei Druckerhöhung die veränderten Konzentrationen die Beziehung ergeben würden:

$$\frac{n(PCl_3)\,.\,n(Cl_2)}{n(PCl_5)} = n\,.\,K$$

statt K zu liefern. Es kann also das beim niederen Druck herrschende Konzentrationsverhältnis beim höheren nicht mehr gelten und muß sich in dem Sinne ändern, daß die PCl_5-Konzentration (durch Verbindung von PCl_3 mit Cl_2) anwächst. Das bedeutet aber einen Rückgang der Dissociation.

Erhöht man nun in dieser Weise die Konzentration des PCl_5 im Gasraum immer mehr, so scheidet es sich schließlich in fester Form ab, sobald nämlich sein Druck den Dampfdruck des festen PCl_5 erreicht. Die Tendenz zur Dissociation wird nunmehr konstant, und das System befindet sich in genau analogem Zustande, wie eine Niederschlag-abscheidende Lösung (s. S. 45—46). Es muß also bei Gegenwart der festen Verbindung (wegen ihrer konstanten Konzentration im Dampfraum) das Produkt der Konzentrationen von PCl_3 und Cl_2 einen dem Löslichkeitsprodukt analogen konstanten Betrag annehmen. Diese Konstanz gilt

aber nur für eine bestimmte Temperatur. Für jede andere Temperatur gilt eine andere Konstante, und zwar wächst dieselbe allgemein mit steigender Temperatur in dem Sinne, daß die Dissociation zunimmt.

Phasen. Aus diesen Betrachtungen sowie aus denen über das Löslichkeitsprodukt geht hervor, daß die Konzentrationswirkung eines Stoffes konstant wird, sobald er neben dem Reaktionsraum (Gasraum resp. Lösung) eine andere Phase bildet. Unter Phasen versteht man Bestandteile der Reaktionsmischung, die in sich gleichteilig oder homogen sind, d. h. in allen Punkten gleiche Zusammensetzung und Konzentration besitzen. So bilden Eis, flüssiges Wasser und Wasserdampf drei verschiedene Phasen, da sie zwar gleiche Zusammensetzung (H_2O) haben, jedoch verschiedene Konzentration. Glaubersalz ($Na_2SO_4 . 10H_2O$) und Wasser bilden eine Phase, wenn man ihre Mengenverhältnisse so wählt, daß sie nur Lösung ergeben, denn in dieser ist die Zusammensetzung ($x\,Na_2SO_4 + y\,H_2O$) und die Konzentration ($Na_2SO_4 : H_2O$) an allen Orten gleich. Nimmt man mehr Glaubersalz, als sich lösen kann, so bleibt der Überschuß über die Sättigung in Gestalt einer zweiten Phase (festes Glaubersalz) zurück, denn in der Lösung ist das Verhältnis $Na_2SO_4 : H_2O$ = ca. 1 : 50 bei 20°, während in der festen Phase $Na_2SO_4 : H_2O$ = 1 : 10 ist.

Das Massenwirkungsgesetz kann immer nur auf diejenigen Konzentrationen der verschiedenen Stoffe angewendet werden, die sich in einer Phase zusammen vorfinden. Da wegen der gegenseitigen Undurchdringlichkeit fester Stoffe jeder derselben eine gesonderte Phase bildet, so muß die Reaktionsphase (Lösung oder Gasraum) an so vielen Stoffen gesättigt sein, als in fester Form neben ihr bestehen. Ihre Konzentrationen sind also konstant, wenn auch häufig so gering, daß sie sich der Wahrnehmung entziehen.

Wenn also $CaCO_3$ sich in CaO und CO_2 dissociiert, so befindet sich neben dem Gasraum sowohl $CaCO_3$ wie

CaO in fester Form; der Gasraum enthält also bei gegebener Temperatur in verdampfter Form stets soviel von $CaCO_3$- und CaO-Molekeln, als ihrem Dampfdruck entspricht.

Da nun nach der Gleichung

$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$$

das Massenwirkungsgesetz für die Reaktionsphase (Gasraum) die Beziehung der Konzentrationen verlangt:

$$\frac{(CaO) \cdot (CO_2)}{(CaCO_3)} = \text{konst.}$$

so muß wegen der Unveränderlichkeit von (CaO) und $(CaCO_3)$ auch (CO_2) bei jeder Temperatur einen gegebenen Wert erreichen.

Ganz dasselbe gilt für die Abspaltung des Kristallwassers aus Salzhydraten, wie $CuSO_4 . 5H_2O$, wobei ein zweites festes Hydrat $CuSO_4 . 3H_2O$ auftritt. Es muß also auch hier neben den beiden festen Phasen (5-Hydrat und 3-Hydrat) bei jeder Temperatur eine bestimmte Wasserdampfkonzentration das chemische Gleichgewicht darstellen.

Solange diese Gleichgewichtskonzentration („Dissociationsspannung" oder „Dissociationsdruck") des CO_2 oder H_2O im umgebenden Gasraum nicht vorhanden ist, vollzieht sich diejenige Reaktion, die sie herzustellen vermag. Ist also zu wenig CO_2 resp. H_2O in der Atmosphäre, so spaltet sich das $CaCO_3$ resp. $CuSO_4 . 5H_2O$; und wenn man das gasförmige Reaktionsprodukt dauernd entfernt (wie es in offenen Gefäßen infolge der Luftzirkulation geschieht), so kommt die Dissociation nicht eher zum Stillstand, als bis der dissociable Stoff völlig verbraucht ist.

Erzeugt man umgekehrt in der umgebenden Atmosphäre eine größere Konzentration des abgespaltenen Gases, als dem Gleichgewichtsdruck entspricht, so wird der Überschuß dadurch beseitigt, daß das feste Dissociationsprodukt in das Ausgangsmaterial zurückverwandelt wird.

Dieser Vorgang vollzieht sich z. B., wenn man bei ge-

wöhnlicher Temperatur, wo nämlich der Dissociationsdruck sehr klein ist, CaO an CO_2-haltiger oder $CuSO_4 . H_2O$ an H_2O-haltiger Luft stehen läßt. Auch diese Rückbildung der Ausgangsstoffe erfolgt vollständig, wenn die umgebende Luft sich mit ihrem CO_2- resp. H_2O-Gehalt immer erneuern kann.

Die Regel, daß man bestimmte hohe Temperaturen zur Erzielung der Zersetzung einhalten muß, rührt nicht daher, daß etwa erst bei dieser Temperatur die Spaltung überhaupt anfinge, sondern daß der in der Luft stets vorhandene CO_2- resp. H_2O-Gehalt einen Gleichgewichtsdruck erfordert, der den Partialdruck in der Luft überwinden kann.

Würde man die dissociablen Stoffe mit einer von CO_2 resp. H_2O vollkommen befreiten Atmosphäre umgeben, so würde bei jeder Temperatur eine Dissociation mehr oder weniger schnell eintreten. Bei Kristallhydraten ist dies leicht als „Verwitterung" zu bemerken, wenn man sie in einem Exsiccator aufstellt. Für die Anwendung hoher Temperaturen kommt übrigens noch in Betracht, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Dissociation dann größer ist, sodaß man schneller zum Ziel kommt.

§ 9.

Hydrolyse.

Äußerst schwache Säuren oder Basen bedürfen zur Bildung ihrer undissociierten Molekeln nur sehr geringe Ionenmengen. Falls größere Konzentrationen der einen Ionenart vorhanden sind, so genügen sogar extrem kleine Konzentrationen der anderen. Daher bilden selbst die wenigen $H^{\cdot}$-Ionen des sehr schwach dissociierten Wassers aus den stark dissociierten Salzen äußerst schwacher Anionen geringe Mengen undissociierter Säuren, seine OH'-Ionen aus den stark dissociierten Salzen äußerst schwacher Kationen geringe Mengen undissociierter Basen. (Hydrolyse.)

Zur Aufrechterhaltung der Elektroneutralität (s. § 2, S. 36. 37) treten an Stelle der verschwundenen schwachen

Anionen diejenigen des Wassers, also OH', sodaß Lösungen von Salzen sehr schwacher Säuren basisch reagieren (KCN, K_2S, KSH, K_2CO_3, K_2CrO_4 etc.), und analog entstehen bei der Hydrolyse der Salze schwacher Basen $H^{\cdot}$-Ionen, so daß deren Lösungen saure Reaktion zeigen ($CuSO_4$, $Hg[NO_3]_2$, $FeCl_3$ $BiCl_3$ etc.).

So bewirkt in Cyankaliumlösung das Wasser zum Teil die Reaktion

$$K^{\cdot} + CN' + H_2O = K^{\cdot} + OH' + HCN,$$

und man nimmt das Vorhandensein der OH'-Ionen an der alkalischen Reaktion, dasjenige von undissociierter Blausäure (HCN) an ihrem Bittermandelgeruch wahr. Verringert man die $H^{\cdot}$-Konzentration des Wassers durch Zusatz von OH'-Ionen (denn nach dem Massenwirkungsgesetz ist $(H^{\cdot}).(OH')$ konstant, da die Konzentration (H_2O) des undissociierten Wassers in allen wässerigen Lösungen praktisch als konstant gesetzt werden darf), so kann sich nur viel weniger HCN bilden, da dessen Menge, ebenfalls nach dem Massenwirkungsgesetz, proportional dem Produkt $(H^{\cdot}).(CN')$ ist. Es wird also durch viel Hydroxylionen (Zusatz von KOH) die Menge des undissociierten (riechenden) HCN abnehmen, und das Unmerklichwerden des Bittermandelgeruchs beweist dies. Setzt man nur soviel Alkali zu der Lösung, daß der Geruch eben aufhört, wahrnehmbar zu sein, so zeigt sein Wiederauftreten beim Erwärmen der Lösung die infolge der wachsenden $H^{\cdot}$-Konzentration wieder zunehmende Hydrolyse.

Da die Dissociation des Wassers mit der Temperatur zunimmt, so wächst beim Erwärmen auch die Hydrolyse.

Die Zunahme der Hydrolyse beim Erhitzen der Lösungen zeigt auch das Ausfallen von Kieselsäure aus Natriumsilicat (Wasserglas), von basischem Ferriacetat aus Lösungen von Ferri- und Acet-Ionen, von Kupferhydroyd aus Kupferacetatlösung, die Rötung von Lakmustinktur in Ammonsalzlösungen starker Säuren, die Ausfällung von $Fe(OH)_3$ aus Ferrichloridlösungen etc.

Reihenfolge der **Elektroaffinitäten** einiger Kationen:

$K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $Li^{\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$, $H^{\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Ag^{\cdot}$, $(Hg)_2^{\cdot\cdot}$, $Pt^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Au^{\cdot\cdot\cdot}$.

Reihenfolge der **Elektroaffinitäten** einiger Anionen:

F', NO_3', ClO_3', Cl', SO_4'', Br', J', PO_4''', CO_3'', CrO_4'', SiO_3'', SH', H_2BO_3', OH', CN', O'', S''.

Ionisationsverhältnisse.

Von den Lösungen der Elektrolyte enthalten viel Ionen (mit allen Reagentien nachweisbare Mengen) die Kombinationen der stärksten Kationen

$K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $Li^{\cdot}$ mit allen Anionen;

ferner die löslichen Kombinationen von

$Ba^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$, $H^{\cdot}$, $(Hg)_2^{\cdot\cdot}$, $Ag^{\cdot}$ } mit { NO_3', F', Cl', Br', J', SO_4''

wenig Ionen (nicht durch alle Reaktionen nachweisbar)

$HgCl_2$, $Hg(CN)_2$, CdJ_2, $Fe(CNS)_3$, $Fe(C_2H_3O_2)_3$, FeF_3, NH_4OH, H_2S, HCN, H_2CO_3.

Es sind hydrolytisch gespalten:

		Die Lösung enthält außer den Komponenten der Formel	
$(NH_4)^{\cdot}{}_2$	CO_3'', S'', CrO_4''	OH', NH_3	HCO_3', CO_2, SH', H_2S, CrO_3
$Ba^{\cdot\cdot}$	CO_3''	OH'	CO_2 (als Reagens von sehr geringem OH'-Gehalt benutzt, s. S. 71, 120.)
$K^{\cdot}{}_2$, $Na^{\cdot}{}_2$	CO_3'', S'', B_4O_7'', CrO_4'', SiO_3'', ZnO_2''	OH'	CO_2, SH', H_2S, $B(OH)_3$, CrO_3, SiO_2, $Zn(OH)_2$, $Zn^{\cdot\cdot}$,

$K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$ { CN', AlO_2' } OH' { HCN, $Al(OH)_3$ }

$K^{\cdot}_2$, $Na^{\cdot}_2$ { PO_4''', AsO_4''' } OH' { HPO_4'', $HAsO_4''$ }

$Al^{\cdots}$, $Cr^{\cdots}$, $Fe^{\cdots}$ { Cl', SO_4'' } $H^{\cdot}$ { $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Fe(OH)_3$ } oder basische Salze

$Bi^{\cdots}$, $Sb^{\cdots}$, $As^{\cdots}$, $Sn^{\cdots\cdot}$, $Hg^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$ { mit allen Anionen } $H^{\cdot}$ { $BiO^{\cdot}$, $Bi(OH)_3$; $SbO^{\cdot}$, $Sb(OH)_3$; $As(OH)_3$, H_3AsO_3'; $Sn(OH)_4$, $HSnO_3'$, SnO_3''; $Hg(OH)^{\cdot}$; $Cu(OH)^{\cdot}$ }

Komplexe Ionen, die nicht alle Reaktionen der in ihnen enthaltenen Kationen und Anionen zeigen:

$Fe(CN)_6''''$, $Fe(CN)_6'''$, $Fe(C_2O_4)_3''$, $Fe(C_2O_4)_3'''$; $Co(CN)_6'''$; AgJ_2', $Ag(CN)_2'$, $Ag(NH_3)_2^{\cdot}$; $Cu(CN)_3'$, $Cu(NH_3)_n^{\cdot\cdot}$; $Zn(NH_3)_n^{\cdot\cdot}$; $Cu(NH_3)_n^{\cdot\cdot\cdot}$, $Cr(C_2O_4)_3'''$, $Co(NH_3)_n^{\cdot\cdot\cdot}$, $Ni(NH_3)_n^{\cdot\cdot}$), $Cd(NH_3)_2^{\cdot\cdot}$, $Cd(CN)_4''$, CdJ_4''; $HgCl_3'$, $HgBr_3'$, HgJ_3'; $PtCl_6''$; SiF_6''.

(Die mit NH_3 komplexen Kationen zeigen meist nur keine Reaktion mit den relativ starken Anionen OH' und den Halogenen, während die schwächeren Anionen, insbesondere S'', mit den durch Dissociation des Komplexes vorhandenen Einzelionen noch reagieren vgl. Theoret. Teil S. 41, 42, 46.)

II. Reaktionen von Kationenbildnern.

Wasserstoff.

Wasserstoff bildet die einwertigen, farblosen Kationen $H^{\cdot}$.

Dieselben sind die charakteristischen Ionen der Säuren und werden durch die sehr empfindliche Reaktion der Rotfärbung von blauem Lackmusfarbstoff erkannt.

Alle Säureeigenschaften (Geschmack, ätzende Wirkungen etc.) hängen von der Anwesenheit und Konzentration der Wasserstoff-Ionen ab, die also für die Stärke der Säuren maßgebend ist (s. S. 11). Selbst die schwachen Säuren sind meist so löslich, daß es für Wasserstoff-Ionen keine übliche Fällungsreaktion giebt*).

Wasserstoff-Ionen werden durch stärkere Kationenbildner (z. B. Zn, Fe) zu Wasserstoffgas entladen (s. S. 10).

Mit Hydroxyl-Ionen entsteht das fast völlig undissociierte Wasser.

Gruppe der Alkalimetalle.

(K, Na, Li, $[NH_4]$).

Die hierher gehörigen Metalle bilden in den Lösungen ihrer Verbindungen durchgängig einwertige, positive, farblose Ionen. Sie besitzen eine sehr große Elektroaffinität d. h. Neigung, in Ionenform in Lösung zu gehen, sind also starke Kationen, weswegen sie mit fast allen Anionen lösliche

*) Die Anionen mancher organischer Säuren, wie Anissäure, könnten zur Fällung von $H^{\cdot}$-Ionen verwendet werden, da diese Säuren sehr wenig löslich sind. Die übrigen $H^{\cdot}$-Reaktionen sind aber soviel charakteristischer, daß eine Fällungsreaktion kein Bedürfnis ist.

Verbindungen bilden, auch mit dem schwachen Hydroxyl-Ion. Sie zersetzen das Wasser unter Entladung seiner H·-Ionen zu Wasserstoffgas, indem sie mit deren positiven Ladungen die entsprechenden Alkalimetall-Kationen (K·, Na·, Li·) bilden. Die Lösungen ihrer Hydroxyde zeigen eine sehr weitgehende Dissociation und stellen infolge der sehr großen Konzentration der Hydroxylionen die stärksten Basen dar. Die Lösungen der Alkalisalze mit schwachen Anionen (CO_3'', PO_4''' etc.) sind in wässeriger Lösung zum Teil hydrolytisch gespalten und enthalten OH'-Ionen, reagieren also alkalisch.

1. Kalium. K 39,15.

Das Kalium findet sich in der Natur in vielen Silikaten vor, z. B. im Feldspath und Glimmer. Durch Verwitterung gelangt das Kalium in den Ackerboden und wird von den Pflanzen aufgenommen. Kaliumverbindungen sind auch im Meerwasser vorhanden und finden sich in den durch Verdunstung von Meeresbecken entstandenen Salzlagern vor.

Flüchtige Kaliumverbindungen senden beim Glühen violette und rote Strahlen aus, die für das bloße Auge eine violette Färbung erzeugen. Von helleren Farbenstrahlungen (Gelb, Grün) werden die des Kaliums leicht verdeckt, doch kann auch dann der Nachweis des Kaliums geführt werden, wenn man den glühenden Kaliumdampf durch ein Indigoprisma (oder ein Kobaltglas) betrachtet, welches diese helleren Farben absorbiert, sodaß eine rotviolette Färbung übrig bleibt. Der glühende Kaliumdampf wird erzeugt, indem man eine kaliumhaltige Substanz an einem umgebogenen Platindraht in die nichtleuchtende Flamme des Bunsenbrenners einführt.

Kaliumionen geben mit dem Anion der Kieselfluorwasserstoffsäure (H_2SiF_6) einen weißen Niederschlag von Kieselfluorkalium:

$$2K^{\cdot} + SiF_6'' = \mathbf{K_2SiF_6}.$$

Kaliumionen bilden mit dem Anion der Weinsäure

$HC_4H_4O_6'$ einen weißen krystallisierten Niederschlag von primärem Kaliumtartrat:

$$K^{\cdot} + HC_4H_4O_6' = \mathbf{KHC_4H_4O_6}.$$

Die Weinsäure als zweibasische (d. h. zwei als Ionen abspaltbare Wasserstoffatome besitzende) Säure kann sowohl ein zweiwertiges Anion $C_4H_4O_6''$ als auch ein einwertiges Ion $HC_4H_4O_6'$ bilden. Das bei der beschriebenen Reaktion wirkende Ion ist das letztere, und das hiervon abgeleitete Salz heißt das saure oder primäre (s. S. 17). Ionen dieser Art sind in den Lösungen des primären (sauren) Natriumtartrats enthalten, welches daher zur Fällung benutzt wird.

Das entstandene primäre weinsaure Kalium (Weinstein) zeigt leicht Übersättigungserscheinungen. Unter einer übersättigten Lösung versteht man eine solche, die mehr von einem Körper enthält, als seiner Löslichkeit entspricht. Die Abscheidung des festen Körpers aus einer derartigen Lösung findet häufig erst dann statt, wenn eine Spur des Körpers im festen Zustande mit der Lösung in Berührung kommt. Die Abscheidung wird auch durch lebhafte Bewegung der Lösung befördert. Um also den Weinstein leicht zum Ausfallen zu bringen, wird mit einem Glasstabe an der inneren Wand des Reagenzzylinders gerieben, wodurch die Krystallisation beschleunigt wird. Aus einer übersättigten Lösung scheidet sich der Niederschlag um so schneller ab, je größer die Konzentration ist.

Kaliumionen reagieren mit dem Anion der Platinchlorwasserstoffsäure (H_2PtCl_6) unter Bildung eines gelben krystallisierten Niederschlages von Kaliumplatinichlorid (Kaliumchloroplatinat), das bei Zusatz von Alkohol, worin es weniger löslich ist, schneller fällt:

$$2K^{\cdot} + PtCl_6'' = \mathbf{K_2PtCl_6}.$$

Das Platin muß als Metall in seinen Salzlösungen den positiv elektrischen Bestandteil bilden. In der Platinchlorwasserstoffsäure bildet aber das Platin mit dem Chlor zusammen ein Ion. Man nennt ein solches, das mehrere sonst allein als Ionen auftretende Bestandteile in einem größerem Komplex enthält, ein komplexes Ion; das davon abgeleitete Salz ein komplexes Salz und die zugehörige Säure eine komplexe Säure (s. § 5 des theoretischen Teils). Auch das oben erwähnte Ion SiF_6'' der Kieselfluorwasserstoffsäure ist ein solches komplexes Ion.

Ein anderes komplexes Anion, das mit $K^{\cdot}$ einen schwerlöslichen Niederschlag giebt, ist das Kobaltinitrit-Anion $Co(NO_2)_6'''$. (Näheres s. unter Kobalt S. 73.)

2. Natrium. Na 23,05.

Das Natrium findet sich als Chlorid in weiter Verbreitung im Meerwasser und in Steinsalzlagern vor; auch in vielen Silikaten ist es vorhanden.

Die flüchtigen Na-Verbindungen senden im Glühzustande gelbe Strahlen aus.

Diese Reaktion ist überaus empfindlich. Schon Spuren (bis zu $3 \cdot 10^{-7}$ Milligramm!) von Natrium, wie sie im Staub oder auf den Fingern stets vorhanden sind, genügen, um eine Gelbfärbung der Flamme hervorzubringen. Die Färbung ist aber dann nur von kurzer Dauer, während die Erscheinung bei Anwesenheit meßbarer Mengen minutenlang anhält.

Das gelbe Natriumlicht verdeckt die Kaliumflamme für das bloße Auge vollständig. Das gelbe Licht wird aber durch ein Indigoprisma (oder Kobaltglas) zurückgehalten, so daß die gelbe Flamme, die ein Gemenge von Kalium und Natrium ergiebt, beim Betrachten durch ein solches Absorptionsmittel rot-violett erscheint.

Natriumionen ergeben mit dem zweiwertigen Anion der Pyroantimonsäure $H_2Sb_2O_7''$ einen weißen krystallinischen Niederschlag von sekundärem (saurem) pyroantimonsaurem Natrium:

$$2Na^{\cdot} + H_2Sb_2O_7'' = \mathbf{Na_2H_2Sb_2O_7}.$$

3. Lithium. Li 7,03.

Das Lithium ist viel weniger weit verbreitet als die beiden vorhergehenden Elemente. Es findet sich nur in wenigen Silikaten, sowie in manchen Mineralquellen und Pflanzenaschen in kleinen Mengen vor.

In seinem Verhalten ist es dem Kalium und Natrium verwandt, doch nähert es sich bereits in einigen Reaktionen den Metallen der nächsten Gruppe, indem seine Elektroaffinität merklich kleiner ist, als die der übrigen Alkalimetalle.

Die charakteristische Flammenfärbung des Lithiums ist ein reines Rot. Lithiumionen geben mit den Anionen der Kohlensäure einen schwer löslichen Niederschlag von Lithiumkarbonat:

$$2Li^{\cdot} + CO_3'' = \mathbf{Li_2CO_3}.$$

Lithiumionen geben mit dem Anion der Phosphorsäure einen schwer löslichen Niederschlag von Lithiumphosphat:

$$3\ Li^{\cdot} + PO_4''' = \mathbf{Li_3PO_4}$$

4. Ammonium NH_4 (Am) 18,07.

Ammonium ist nicht frei darstellbar; es ist aber als Ion wohl bekannt als der positive Bestandteil vieler stark dissociierter Salze, die aus Ammoniak und einer Säure entstehen. Das Ion $NH_4^{\cdot}$ verhält sich ähnlich wie die Kationen $K^{\cdot}$ oder $Na^{\cdot}$. Man bezeichnet eine Atomgruppe, die wie das Ammonium bei verschiedenen Reaktionen der Verbindungen ihre Zusammensetzung beibehält, als ein Radikal.

Ammoniumionen geben mit dem Anion der Weinsäure $HC_4H_4O_6'$ einen krystallisierten Niederschlag von primärem Ammoniumtartrat:

$$NH_4^{\cdot} + HC_4H_4O_6' = \mathbf{NH_4HC_4H_4O_6}.$$

Bezüglich des Niederschlages gilt das bei der analogen Reaktion des Kaliums (S. 58) Gesagte.

Ammoniumionen geben mit dem Anion der Platinchlorwasserstoffsäure einen gelben, krystallisierten Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid (Platinsalmiak):

$$2NH_4^{\cdot} + PtCl_6'' = \mathbf{(NH_4)_2PtCl_6}.$$

Übergießt man Ammoniumsalze mit Natronlauge, so entsteht Ammoniak. Zuerst verbindet sich das Hydroxylion der Natronlauge mit dem Ammoniumion zu dem wenig dissociierten Ammoniumhydroxyd (s. S. 29. 30):

$$OH' + NH_4^{\cdot} = NH_4OH.$$

Das Ammoniumhydroxyd zersetzt sich dann zum größten Teil weiter in Ammoniak und Wasser:

$$NH_4OH = NH_3 + H_2O.$$

Das freie NH_3 wird durch seinen Geruch, die Nebelbildung mit den Dämpfen flüchtiger Säuren und die basische Reaktion einer wässerigen Lösung (Lackmus) erkannt.

Beim Erhitzen der meisten festen Ammoniumsalze in einem trockenen Reagenzrohr beobachtet man das Auftreten eines weißen Sublimates. Es liegt das daran, daß zunächst durch die Erwärmung das Salz dissociiert, z. B. Salmiak

(Chlorammonium) in Chlorwasserstoffgas und Ammoniak. In den kälteren Teilen des Röhrchens vereinigen sich die beiden Gase wieder, und das feste Salz scheidet sich an der kalten Wand des Probierröhrchens ab.

Eine Reaktion für sehr geringe Mengen siehe später beim Quecksilber S. 85.

Da das Ammoniak flüchtig ist, so bezeichnet man seine wässerige Lösung als ein flüchtiges Alkali im Gegensatz zu den vorhergehenden Metallen, deren Hydroxyde fixe Alkalien heißen.

Gruppe der Erdalkalimetalle.

(Ba, Sr, Ca, Mg).

Die hierzu gehörigen Metalle bilden in ihren wässerigen Lösungen fast nur zweiwertige, positive, farblose Ionen. Die Elektroaffinität dieser Metalle ist noch recht bedeutend, was daraus hervorgeht, daß dieselben aus Wasser Wasserstoff entwickeln können; doch ist ihre Elektroaffinität geringer wie die der Alkalimetalle, und es entstehen mit verschiedenen Anionen unlösliche Verbindungen; dementsprechend sind die Hydroxyde schon erheblich weniger löslich, als die der Alkalien, und zwar abnehmend löslich vom Baryum zum Magnesium. Die Hydroxydlösungen sind noch stark dissociiert, so daß sie fast so starke Basen wie die Hydroxyde der Alkalimetalle darstellen. Die basischen Eigenschaften des Magnesiumhydroxyds sind wegen seiner Schwerlöslichkeit und daraus folgender geringer OH'-Konzentration bereits ziemlich klein.

1. Baryum Ba 137,4.

Das Baryum findet sich in der Natur als Sulfat (Schwerspat) und als Karbonat (Witherit) vor.

Flüchtige Baryumverbindungen senden im Glühzustande grünes Licht aus. Die schwerflüchtigen (wie das Sulfat) befeuchtet man mit Salzsäure, um die Bildung des leicht flüchtigen Chlorides zu ermöglichen.

Baryumionen geben mit Hydroxylionen das in Wasser ziemlich lösliche Hydroxyd:

$$Ba^{\cdot\cdot} + 2\,OH' = \mathbf{Ba(OH)_2}.$$

Einen Niederschlag erhält man deshalb nur in so konzentrierter Lösung, daß das ziemlich große Löslichkeitsprodukt $(Ba^{\cdot\cdot}).(OH')^2$ überschritten wird, was nur bei stark OH'-haltigen Basen, wie Natronlauge oder Kalilauge der Fall ist. Das wässerige Ammoniak ($NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH^{\cdot}_4 + OH'$ s. S. 30. 44) enthält ebenfalls Hydroxylionen, aber nur recht wenige, ist also nur eine schwache Base. Dieselbe ist daher nicht stark genug, um das $Ba^{\cdot\cdot}$ zu fällen. Häufig enthält aber das wässerige Ammoniak Kohlensäure, die es aus der Luft aufgenommen hat, und ergiebt dann einen Niederschlag, der der nächsten Reaktion entspricht.

Baryumionen liefern mit Karbonationen einen weißen, in Säuren löslichen Niederschlag von Baryumkarbonat:

$$Ba^{\cdot\cdot} + CO_3'' = \mathbf{BaCO_3}.$$

Baryumionen vereinigen sich mit den Anionen der Kieselfluorwasserstoffsäure zu unlöslichem, weißem Kieselfluorbaryum:

$$Ba^{\cdot\cdot} + SiF_6'' = \mathbf{BaSiF_6}.$$

Baryumionen werden mit Oxalationen als weißer, in Essigsäure wenig, in stärkeren Säuren leicht löslicher Niederschlag von Baryumoxalat gefällt:

$$Ba^{\cdot\cdot} + C_2O_4'' = \mathbf{BaC_2O_4}.$$

Baryumionen reagieren mit dem Phosphorsäureanion HPO_4'' unter Bildung von weißem sekundärem Baryumphosphat:

$$Ba^{\cdot\cdot} + HPO_4'' = \mathbf{BaHPO_4}.$$

Baryumionen geben mit Chromatanionen einen gelben, in Essigsäure unlöslichen, in stärkeren Säuren leicht löslichen Niederschlag von Baryumchromat:

$$Ba^{\cdot\cdot} + CrO_4'' = \mathbf{BaCrO_4}.$$

Auch bei Anwendung des Anions der Bichromsäure Cr_2O_7'' bildet sich dieser Niederschlag, da das Bichromat-Ion zu einem erheblichen Teil nach der Gleichung $Cr_2O_7'' + H_2O \rightleftarrows 2\,CrO_4'' + 2\,H^{\cdot}$ zerfallen ist, die Bichromatlösungen also immer etwas CrO_4''-Ionen enthalten.

Baryumionen bilden mit Sulfationen einen in allen Mitteln unlöslichen Niederschlag von Baryumsulfat:

$$Ba^{\cdot\cdot} + SO_4'' = \mathbf{BaSO_4},$$

Gyps ($CaSO_4 + 2H_2O$) ist in Wasser wenig aber merklich löslich; eine Lösung von Gyps in Wasser (Gypswasser) enthält SO_4''-Ionen, die aber wegen der geringen Löslichkeit nur in sehr kleiner Konzentration vorhanden sind. Dieselben genügen jedoch, um mit $Ba^{\cdot\cdot}$-Ionen sofort einen Niederschlag zu erzeugen.

Wenn hier von unlöslichen Stoffen die Rede ist, so sei bemerkt, daß es absolut unlösliche Körper nicht giebt. Die hier als „unlöslich" bezeichneten Verbindungen sind aber so schwer löslich, daß ihre Löslichkeit praktisch nicht in Frage kommt.

2. Strontium. Sr 87,6.

Das Strontium findet sich in der Natur in nicht sehr beträchtlichen Mengen als Sulfat (Cölestin) und Karbonat (Strontianit) vor.

Flüchtige Strontiumverbindungen senden im Glühzustande rote Strahlen aus (s. a. Baryum). Strontiumionen verhalten sich gegenüber OH', CO_3'', C_2O_4'' und HPO_4'' ganz so wie die Baryumionen. Dagegen entsteht mit SiF_6'' und Cr_2O_7'' kein Niederschlag.

Strontiumionen geben mit CrO_4''-Ionen einen gelben Niederschlag, der im Gegensatz zu der schwerer löslichen analogen Baryumverbindung in Essigsäure löslich ist.

$$Sr^{\cdot\cdot} + CrO_4'' = \mathbf{SrCrO_4}.$$

Strontiumionen vereinigen sich mit Sulfationen zu einem sehr schwer löslichen, doch nicht so unlöslichen Niederschlage, wie die Baryumionen.

$$Sr^{\cdot\cdot} + SO_4'' = \mathbf{SrSO_4}.$$

Auch die SO_4''-Ionen einer Gypslösung genügen, um mit Strontiumionen einen Niederschlag zu bilden. Während aber $Ba^{\cdot\cdot}$-Ionen sofort einen Niederschlag ergeben, tritt derselbe infolge der größeren Löslichkeit bei $Sr^{\cdot\cdot}$-Ionen wegen der geringen Übersättigung (s. S. 58) erst nach einiger Zeit auf.

3. Calcium Ca 40,1.

Das Calcium findet sich in der Natur in weiter Verbreitung als Karbonat (Marmor, Kreide), als Sulfat (Gyps, Alabaster), als Phosphat, als Silikat und als Fluorid (Flußspat) vor.

Flüchtige Calciumverbindungen senden beim Glühen rotgelbe Strahlen aus.

Calciumionen verhalten sich gegen OH', CO_3'' und HPO_4'' ganz wie die vorhergehenden Metalle. Mit SiF_6'', CrO_4'' und Cr_2O_7'' entstehen keine Niederschläge.

Calciumionen geben mit Oxalationen einen weißen, in Essigsäure unlöslichen Niederschlag.

$$Ca^{\cdot\cdot} + C_2O_4'' = \mathbf{CaC_2O_4}.$$

Calciumionen ergeben nur in konzentrierten oder mit Alkohol versetzten Lösungen mit Sulfationen einen Niederschlag von Gyps ($CaSO_4 + 2H_2O$):

$$Ca^{\cdot\cdot} + SO_4'' = \mathbf{CaSO_4}.$$

4. Magnesium. Mg 24,36.

Das Magnesium findet sich in der Natur sehr weit verbreitet als Silikat und Karbonat (im Dolomit) vor.

Das Magnesium ist in seinem Verhalten den vorhergehenden Metallen ähnlich, doch nähert es sich in zahlreichen Reaktionen bereits den Metallen der nächsten Gruppe.

Magnesiumionen werden durch Hydroxylionen als Magnesiumhydroxyd, ein weißer Niederschlag, gefällt.

$$Mg^{\cdot\cdot} + 2\,OH' = \mathbf{Mg(OH)_2}.$$

Die Löslichkeit des Magnesiumhydroxyds ist zwar gering, doch nicht zu vernachlässigen, und das gelöste ist fast vollständig dissociiert, so daß diese gesättigte Magnesiumhydroxydlösung eine merkliche Quantität OH'-Ionen enthält, deren Konzentration von derselben Größenordnung ist, wie die der schwach in $NH_4^{\cdot}$- und OH'-Ionen dissociierten Ammoniaklösungen. Deshalb wird durch die OH'-Ionen von Ammoniaklösungen Magnesium nur unvollständig gefällt (s. S. 44). Die Fällung bleibt ganz aus bei Gegenwart erheblicher Mengen von $NH_4^{\cdot}$-Ionen (die in Gestalt der stark dissociierten Ammonsalze zugesetzt werden können), da hierdurch die OH'-Konzentration der Ammoniaklösung unter das notwendige Maß sinkt.

Magnesiumionen geben bei Gegenwart von Ammonium-Ionen mit dem dreiwertigen Anion der Phosphorsäure PO_4''' einen weißen krystallwasserhaltigen ($6\,H_2O$) Niederschlag:

$$Mg^{\cdot\cdot} + NH_4^{\cdot} + PO_4''' = \mathbf{MgNH_4PO_4}.$$

Da der Niederschlag in Säuren ($H^{\cdot}$-Ionen) löslich ist, so wird durch Zusatz von Ammoniak das Entstehen von $H^{\cdot}$-Ionen verhin-

dert, die stets bei der Bildung tertiärer Phosphate aus sekundären (und primären) auftreten (s. S. 102).

Magnesiumionen geben mit Karbonationen einen weißen Niederschlag, der aber nicht nur aus $MgCO_3$ besteht, sondern ein Gemenge des Karbonats und des Hydroxydes darstellt, da die als Fällungsmittel benutzten Alkalikarbonate in Folge der Hydrolyse (s. S. 52. 54) stets OH'-Ionen neben CO_3''-Ionen enthalten.

Gruppe der Schwefelammoniummetalle.

(Mn, Zn, Fe, Co, Ni, Al, Cr.)

Die hierher gehörigen Metalle verhalten sich analytisch insofern gleich, als ihre Ionen durch S''-Ionen in erheblicher Konzentration (Schwefelammonium) in Verbindungen übergeführt werden, die in Wasser unlöslich, in Säuren aber löslich sind, da deren $H^{\cdot}$-Ionen die S''-Konzentration (s. S. 46. 47) zu stark vermindern. Die Metalle dieser Gruppe bilden großenteils zweiwertige Ionen vom Typus des Magnesiums, teilweise aber auch dreiwertige Ionen. Einige Metalle können sowohl Ionen der ersten als auch der zweiten Art bilden. Ihre Elektroaffinität ist wesentlich geringer, als diejenige der Metalle der vorigen Gruppe: sie entziehen sich daher öfters der selbständigen Ionenbildung durch Eintritt in komplexe Ionen, die nicht mehr die Reaktionen der einfachen Ionen besitzen (anomale Reaktionen, s. S. 41).

1. Mangan. Mn 55,0.

Das Mangan kommt in der Natur in einer Reihe verschiedener Oxyde vor (Pyrolusit, Hausmannit, Braunit und Manganit).

Das Mangan bildet sowohl zweiwertige als auch mehrwertige Kationen, von denen die letzteren aber ziemlich unbeständig sind (s. Chlordarstellung S. 24). Infolge dessen werden hier nur die zweiwertigen Mangano-Ionen $Mn^{\cdot\cdot}$ besprochen werden.

Die Manganoionen sind blaßrosa gefärbt.

Manganverbindungen ergeben eine amethystfarbene Phosphorsalz-Perle, die in der Reduktionsflamme farblos wird.

Phosphorsalz ist $NaNH_4HPO_4 + 4H_2O$. Beim Erhitzen geht dieses Salz unter Abgabe von Wasser und Ammoniak in metaphosphorsaures Natrium $NaPO_3$ über. Beim Zusammenschmelzen von Metallen (oder Metallverbindungen) entsteht unter Sauerstoffaufnahme ein Salz der Ortho-Phosphorsäure, in der zwei Wasserstoffatome durch das Metallatom und das dritte durch Natrium ersetzt sind. Diese Salze sind durchsichtige, häufig charakteristisch gefärbte Gläser (Perlen). In analoger Weise wirkt Borax.

Die Reaktion wird derart angestellt, daß an den zu einer Öse gebogenen Platindraht etwas Phosphorsalz gebracht wird, das in der Bunsenflamme zu einem klaren Glase schmilzt. Wird dieses mit einer Metalllösung oder etwas fester Substanz in Berührung gebracht und nochmals erhitzt, so entsteht die charakteristische Perle.

Häufig ist die Färbung der Perle verschieden, je nachdem die Erhitzung in der Oxydationsflamme (dem Teil der nicht leuchtenden Bunsenflamme, in dem Sauerstoff im Überschuß ist) oder der Reduktionsflamme (wo Kohlenstoff im Überschuß ist) vorgenommen wird.

Manganoionen ergeben mit OH'-Ionen einen weißen Niederschlag von Manganohydroxyd:

$$Mn'' + 2OH' = \mathbf{Mn(OH)_2}.$$

Dieser Niederschlag wird allmählich braun, indem er sich durch den Sauerstoff der Luft in braunes Manganihydroxyd verwandelt.

Die Ausfällung von Mn''-Ionen durch die Hydroxylionen einer Ammoniaklösung wird durch Ammoniumsalze verhindert (s. Magnesium S. 64).

Manganoionen bilden mit CO_3''-Ionen einen weißen Niederschlag von Mangankarbonat:

$$Mn'' + CO_3'' = \mathbf{MnCO_3}.$$

Manganoionen werden durch die S''-Ionen des Schwefelammoniums als fleischfarbiges Mangansulfid gefällt:

$$Mn'' + S'' = \mathbf{MnS}.$$

Dieser Niederschlag ist bei Gegenwart von H'-Ionen löslich, selbst wenn diese nur die geringe Konzentration schwacher Säuren (Essigsäure) besitzen; es beruht dies auf der verhältnismäßig starken Elektroaffinität des Mangans, der eine relativ große Löslichkeit des Sulfids entspricht, und die deshalb eine so große S''-Ionen-Konzen-

tration zur Fällung erfordert, wie sie in Gegenwart von H·-Ionen wegen der Bildung von undissociiertem H_2S nicht bestehen kann.

Außer den oben erwähnten Kationen bildet das Mangan noch in Verbindung mit Sauerstoff Anionen, deren Reaktionen bei den Anionen (s. S. 107) zu suchen sind.

Da diese Anionen Sauerstoff enthalten, so können sie durch Sauerstoffzuführung aus den Mangankationen entstehen. Schmilzt man ein Mangansalz auf einem Platinblech mit Soda und Salpeter zusammen, so entstehen Mangansäureanionen, die sich durch ihre charakteristische Grünfärbung zu erkennen geben. Kocht man ein Mangansalz mit Salpetersäure und Mennige, so entstehen Übermangansäureanionen, die durch ihre rote Färbung erkannt werden.

2. Zink. Zn 65,4.

Das Zink findet sich als Zinkspath (Edelgalmei $ZnCO_3$), als Silikat und als Sulfid (Zinkblende ZnS) vor.

Das Zink bildet ausschließlich zweiwertige, farblose Ionen $Zn^{··}$.

Zinkionen ergeben mit OH′-Ionen einen weißen Niederschlag von Zinkhydroxyd:

$$Zn^{··} + 2OH' = Zn(OH)_2.$$

Das Zinkhydroxyd kann als Säure fungieren, indem es H·-Ionen abspaltet. Diese werden durch die OH′Ionen der fixen Alkalien neutralisiert, und es entsteht eine Lösung, welche außer Alkalikationen das Zinkat-Anion ZnO_2'' enthält. Außerdem besitzen die starken Laugen die Fähigkeit, Zinkhydroxyd, wie einige andere Hydroxyde kolloidal, zu lösen. Zinkhydroxyd löst sich also in einem Überschuß von Natron- oder Kalilauge auf.

Auch in Ammoniaklösung ist Zinkhydroxyd löslich, aber wegen der geringen OH′-Konzentration des wässerigen Ammoniaks nicht unter Bildung von Zinkat, sondern weil komplexe Zink-Ammoniak-Kationen sich bilden, die in Lösung gehen.

Zinkionen bilden mit den in wässerigen Alkalikarbonatlösungen enthaltenen OH′- und CO_3''-Ionen einen Niederschlag, der ein Gemenge von $Zn(OH)_2$ und $ZnCO_3$ darstellt.

Zinkionen werden durch die S″-Ionen des Schwefelammoniums als weißes Zinksulfid gefällt.

$$Zn^{\cdot\cdot} + S'' = \mathbf{ZnS}.$$

Der Niederschlag wird durch $H^{\cdot}$-Ionen gelöst, aber wegen der geringen Löslichkeit des ZnS nur dann, wenn die $H^{\cdot}$-Konzentration eine gewisse Höhe erreicht hat. Dies kann z. B. bei Gegenwart von Acet-Ionen nicht geschehen, da sie mit $H^{\cdot}$ zu schwach dissociierter Essigsäure zusammentreten (vgl. MnS).

Daher fällt aus neutraler Lösung Zinksulfid mittelst Schwefelwasserstoff nur soweit aus, bis die nach der Reaktion

$$Zn^{\cdot\cdot} + H_2S = \mathbf{ZnS} + 2H^{\cdot}$$

entstehenden $H^{\cdot}$-Ionen eine so große Konzentration erreichen, daß sie die S″-Konzentration wegen Bildung von undissociiertem H_2S unter den Betrag herabmindern, der zur Überschreitung des Löslichkeitsprodukts (s. S. 45. 46) erforderlich ist. Durch Zusatz von genügend Acetionen (Natriumacetat) kann die $H^{\cdot}$-Konzentration (durch Bildung von undissociierter Essigsäure) so klein gehalten werden, daß die Ausfällung nicht verhindert wird.

Erhitzt man Zinksalze mit Natriumkarbonat auf Kohle vor dem Lötrohr, so entsteht ein Beschlag von Zinkoxyd, der in der Hitze gelb, in der Kälte weiß erscheint.

Die Lötrohrreaktionen sind Reduktionsreaktionen und werden daher in der leuchtenden (viel Kohlenstoff enthaltenden) Flamme ausgeführt. Die Substanz wird in eine kleine Vertiefung der Holzkohle gebracht, die sich hierzu besonders eignet, weil sie erstens schwer verbrennlich ist, zweitens selbst als Reduktionsmittel dient, drittens ein schlechter Wärmeleiter ist, so daß sie trotz der Erwärmung an einer Stelle mit der Hand gehalten werden kann, und viertens weil sie porös ist und deshalb Beschläge in größerer Ausbreitung darstellt. Durch das Lötrohr kann die Flamme auf die Stelle der Holzkohle gerichtet werden, wo die Reduktion stattfinden soll. Beim Erhitzen eines Salzes mit Natriumkarbonat wird das Metallkarbonat gebildet, das durch die Kohle unter Bildung von Kohlendioxyd und Kohlenoxyd zu Metall reduziert wird. Ist das-

selbe nicht flüchtig, so sind nach der Reaktion auf der Holzkohle metallische Kügelchen (Metallkorn) zu sehen; ist das Metall merklich flüchtig, so verbrennt der gasförmig werdende Teil zu Metalloxyd, das sich an den kälteren Stellen der Kohle niederschlägt (Beschlag). Ist das Metall (wie das Zink) leicht flüchtig, so wird die gesamte Menge des Metalls gasförmig werden und nur ein Beschlag von Metalloxyd gebildet werden, während schwer flüchtige Metalle Metallkorn und Beschlag ergeben.

3. Eisen. Fe 55,9.

Das Eisen findet sich auf der Erde nur in äußerst geringen Mengen gediegen vor; dagegen ist es in zahlreichen Oxyden (Rot-, Braun-Eisenerz, Magneteisen, Raseneisenstein), als Sulfid (FeS_2 Schwefelkies) und als Karbonat (Spateisenstein) in der Natur vorhanden.

Das Eisen bildet sowohl zweiwertige Ionen $Fe^{\cdot\cdot}$ (Ferroionen) als auch dreiwertige Ionen $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ (Ferriionen). Beide sind in vielen Salzlösungen vorhanden. Die Ferroionen können leicht in Ferriionen umgewandelt werden, was bei Gegenwart *oxydierender* Stoffe erfolgt, d. h. solcher, welche positive Ionenladungen abgeben oder negative aufnehmen (s. z. B. Chlor S. 25). Umgekehrt können durch *reducierende* Stoffe, d. h. solche, welche positive Ionenladungen aufzunehmen streben (z. B. stark positiv-elektroaffine Metalle, wie Zn, Mg etc.), auch die Ferriionen in Ferroionen übergeführt werden. Außerdem bildet das Eisen noch komplexe Anionen, von denen besonders die mit Cyan wichtig sind. Die Ferrosalzlösungen sind *grün*, die Ferrilösungen *gelbbraun* gefärbt. Lösungen, die das Eisen nur in Form von $Fe^{\cdot\cdot}$-Ionen enthalten, sind schwach grünlich; durch partielle Oxydation scheint die grüne Farbe kräftiger zu werden. Die braune Farbe der Ferrilösungen beruht jedenfalls zum größten Teil auf der Gegenwart von hydrolytisch abgespaltenem und kolloid gelöstem $Fe(OH)_3$; bei Zurückdrängung der Hydrolyse durch Säuren verschwindet die braune Farbe fast gänzlich, und auch die festen Ferrisalze sind in reinem Zustande farblos. Die starke Hydrolyse

der Ferrisalze im Gegensatz zu den Ferrosalzen beweist die größere Schwäche des $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$.

a. Ferroionen.

Um die Lösungen von Ferrisalz möglichst frei zu halten, vermeidet man Erwärmung, die eine Oxydation durch den Luftsauerstoff beschleunigen würde.

Ferroionen ergeben mit Hydroxylionen einen grünlichweißen Niederschlag von Ferrohydroxyd:

$$Fe^{\cdot\cdot} + 2OH' = \mathbf{Fe(OH)_2}.$$

Dieser Niederschlag geht allmählich durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft in braunes Ferrihydroxyd über; den Übergang zeigen verschiedene Färbungen an.

Ferroionen vereinigen sich mit Karbonationen zu weißem Ferrokarbonat:

$$Fe^{\cdot\cdot} + CO_3'' = \mathbf{FeCO_3}.$$

Der weiße Niederschlag geht durch Oxydation allmählich in braunes Ferri-Hydroxyd über, was auf der hydrolytischen Wirkung des Wassers auf das oxydierte Ferrokarbonat beruht.

Ferroionen reagieren mit den Schwefelionen des Schwefelammoniums unter Bildung von schwarzem Eisensulfid:

$$Fe^{\cdot\cdot} + S'' = \mathbf{FeS}.$$

Mit dem schwach dissociierten, also sehr wenig S''-Ionen enthaltenden Schwefelwasserstoff bildet sich wegen der geringen S''-Konzentration kein Niederschlag.

Ferroionen ergeben mit den Anionen der Ferricyanide einen blauen Niederschlag von Turnbulls Blau:

$$3Fe^{\cdot\cdot} + 2Fe(CN)_6''' = \mathbf{Fe_3[Fe(CN)_6]_2}.$$

Die Ferricyanwasserstoffsäure enthält außer $3H^{\cdot}$-Ionen das Anion $Fe(CN)_6'''$; dies ist eins von den vorhin erwähnten komplexen Ionen des Eisens, wo das Eisen ein Bestandteil des Säureanions ist. Das Eisen zeigt in den dieses komplexe Ion enthaltenden Verbindungen keine der Ionenreaktionen des Eisens. Die Reaktionen des Anions $Fe(CN)_6'''$ sind bei den Anionenreaktionen (s. S. 106) zu suchen. Es liegt bei dieser Reaktion mit dem Ferricyanwasserstoffion auf das Ferroion der interessante Fall vor, daß eine Eisenverbindung ein Reagens auf Eisenionen darstellt.

Die grünen Ferrolösungen geben mit Oxalat-Ionen einen gelbbraunen Niederschlag von Ferrooxalat, der durch weitere Oxalat-Ionen zu zweiwertigen komplexen Ferrooxal-Ionen $[Fe(C_2O_4)_2]''$ von rotbrauner Farbe gelöst wird.

Durch Erhitzen mit Oxydationsmitteln (z. B. Salpetersäure) gehen die Ferroionen in Ferriionen über.

b. Ferriionen.

Ferriionen geben mit Hydroxylionen braunes, unlösliches Ferrihydroxyd:

$$Fe''' + 3OH' = Fe(OH)_3,$$

welches auch durch die wenigen in Alkalikarbonatlösung enthaltenen OH'-Ionen entsteht. Ein Karbonatniederschlag erfolgt nicht, da eine Karbonatverbindung nicht beständig ist.

Die Ausfällung des Ferriions als Hydroxyd kann durch die Anwesenheit hydroxylhaltiger organischer Stoffe, z. B. Zucker, gehindert werden, was auf Komplexbildung zurückzuführen ist. Diese Erscheinung läßt sich auch bei $Fe(OH)_3$ und anderen Metallhydroxyden dieser Gruppe beobachten.

Bei der Fällung mit Karbonatlösungen entweicht CO_2, da der durch $Fe(OH)_3$-Fällung eintretende Verbrauch an OH' das hydrolytische Gleichgewicht mit den Karbonat-Ionen stört, so daß zur Wiederherstellung H_2CO_3 hydrolytisch abgespalten wird, die großenteils als CO_2-Gas entweicht.

Noch weniger OH'-Ionen als in einer Sodalösung sind in „geschlämmtem Baryt" vorhanden; derselbe stellt festes Baryumkarbonat neben einer Lösung dar, die entsprechend der geringen Löslichkeit des $BaCO_3$ auch nur geringe Quantitäten von Ba''-Ionen, CO_3''-Ionen und OH'-Ionen enthält. Die OH'-Konzentration genügt jedoch, um Ferriionen in unlösliches Ferrihydroxyd umzuwandeln.

Ferriionen ergeben mit Phosphationen einen farblosen, in Essigsäure unlöslichen, in stärkeren Säuren löslichen Niederschlag von Eisenphosphat:

$$Fe''' + PO_4''' = FePO_4.$$

Ferriionen geben mit den Anionen der Sulfocya-

nide (Rhodanwasserstoffsäure HCNS) eine blutrote Lösung:

$$Fe^{\cdots} + 3\,CNS' = Fe(CNS)_3.$$

Auch bei dieser Reaktion beruht die Erscheinung darauf, daß die Ionen zu einer undissociierten (unelektrischen) Molekel zusammentreten. Während aber bei den vorher besprochenen Reaktionen die undissociierten Molekeln als Niederschlag sich ausscheiden, bleibt hier der unelektrische Körper in Lösung und zeigt sich durch eine für ihn charakteristische, von der seiner Ionen völlig verschiedene Färbung an. Diese Reaktion ist also keine Fällungs-, sondern eine Farbreaktion. Das Auftreten einer andern als der gelbbraunen Ferrisalzfarbe zeigt das Verschwinden der ionisierten Ferri-Verbindung an.

Ferriionen geben mit den Anionen der Ferrocyanwasserstoffsäure einen blauen Niederschlag von Berliner Blau:

$$4\,Fe^{\cdots} + 3\,Fe(CN)_6'''' = \mathbf{Fe_4[Fe(CN)_6]_3}.$$

Bezüglich der Ferrocyanwasserstoffsäure $H_4Fe(CN)_6$ gilt das über Ferricyanwasserstoffsäure (S. 70) Gesagte.

Ferriionen reagieren auch mit dem Anion der Ferricyanwasserstoffsäure; es entsteht hierbei eine (der Rhodanreaktion analoge) braune Farbreaktion. Mit Ferrocyanwasserstoffsäure ergeben Ferro-Ionen einen hellblauen, durch Oxydation an der Luft in dunkles Berlinerblau übergehenden Niederschlag.

Ferriionen werden durch Schwefelwasserstoff zu Ferroionen reduziert:

$$2\,Fe^{\cdots} + H_2S = 2\,Fe^{\cdot\cdot} + 2\,H^{\cdot} + S.$$

Der Grund für diese Reduktion liegt darin, daß der Wasserstoff des undissociierten Schwefelwasserstoffs infolge seiner größeren Elektroaffinität dem Ferriion eine Elektrizitätsladung entzieht und als Ion in Lösung geht.

Ferriionen werden auch durch Schwefelammonium wegen seines Gehaltes an H_2S, der infolge der teilweisen hydrolytischen Spaltung des $(NH_4)_2S$ vorhanden ist, zu Ferroionen reduziert, die ihrerseits mit den S''-Ionen von weiterem $(NH_4)_2S$ Ferrosulfid ergeben (s. S. 70).

Ferriionen geben mit Acetat eine Lösung von kaum dissociiertem, rotbraunem Ferriacetat (Farbreaktion)

$$Fe^{\cdots} + 3\,C_2H_3O_2' = Fe(C_2H_3O_2)_3.$$

Dieses wird beim Erhitzen hydrolytisch gespalten, und es entsteht als Niederschlag basisches Ferriacetat (s. S. 53).
$Fe(C_2H_3O_2)_3 + 2OH' = Fe(OH)_2C_2H_3O_2 + 2C_2H_3O_2'$.

Die braunen Ferrilösungen bilden mit Oxalat-Ionen einwertige grüne komplexe Ferrioxalat-Anionen $[Fe(C_2O_4)_2]'$.

Man beachte, daß die Ferrioxalat-Ionen nahezu die Farbe der Ferrolösung, und die Ferrooxalat-Ionen nahe diejenige der Ferrilösungen besitzen.

4. Kobalt. Co 59,0.

Das Kobalt findet sich in der Natur als Speiskobalt ($CoAs_2$) und Glanzkobalt (CoSAs) vor.

Das Kobalt bildet zweiwertige Kobalto-Ionen $Co^{\cdot\cdot}$; es liefert jedoch auch dreiwertige, obwohl sehr schwach elektroaffine, Kobalti-Ionen $Co^{\cdot\cdot\cdot}$, die deshalb fast ausschließlich als Bestandteile komplexer Kationen oder Anionen bekannt sind.

Das Kobaltoion ist rot, während konzentrierte Kobaltolösungen blaue selbstkomplexe Anionen enthalten. Verdünnte Lösungen (überwiegend $Co^{\cdot\cdot}$-Ionen) werden also rot, konzentrierte (überwiegend selbstkomplexe Ionen) blau gefärbt erscheinen.

Kobaltsalze ergeben mit Phosphorsalz eine blaue Perle.

Kobaltoionen reagieren mit OH'-Ionen in der Wärme unter Bildung von hellrotem, durch Oxydation an der Luft sich bräunendem Kobaltohydroxyd:

$$Co^{\cdot\cdot} + 2OH' = Co(OH)_2.$$

In der Kälte entstehen blaue, basische Salze, die in der Wärme durch Hydrolyse das Hydroxyd bilden.

Kobalto-Ionen geben mit Ammoniak einen grünen bis blauen Niederschlag, der bei Abwesenheit größerer Mengen von freiem Ammoniak (durch den Geruch zu konstatieren!) luftbeständig ist, in Ammoniaküberschuß dagegen allmählich unter Oxydation Kobalti-Ammoniak-Ionen bildet, die mit brauner Farbe in Lösung gehen.

Kobalto-Ionen sind in Gegenwart schwacher Anionen leicht oxydabel und bilden Kobalti-Ionen, die sich mit diesen Anionen zu komplexen Anionen vereinigen:

Cyanionen liefern einen Niederschlag von Kobaltocyanid

$$Co^{\cdot\cdot} + 2(CN)' = \mathbf{Co(CN)_2};$$

durch Addition von weiterem CN' entsteht (Oxydation) neutrales $Co(CN)_3$, und dieses bildet mit 3 CN'-Ionen das komplexe dreiwertige Anion $Co(CN)_6'''$, analog dem Ferricyan-Ion.

Auch das nicht oxydierte Kobaltocyanid liefert durch Cyanaddition ein Komplex-Ion, welches nach dem Typus des Ferrocyanions 6(CN)'-Ionen enthält und als vierwertiges Kobaltocyananion $[Co(CN)_6]''''$ auftritt. Dasselbe ist sehr oxydabel und geht durch den Sauerstoff der Luft in das obige Kobalticyan-Ion über.

Nitrit-Ionen $(NO)_2'$ liefern ebenfalls ein komplexes Ion der Zusammensetzung $[Co(NO_2)_6]'''$ (analog dem Kobalticyan-Ion) von gelber Farbe. Dasselbe bildet mit $K^{\cdot}$-Ionen einen, besonders bei Essigsäurezusatz schwerlöslichen gelben Niederschlag von Kaliumkobaltinitrit $\mathbf{K_3[Co(NO_2)_6]}$.

Kobaltoionen werden durch Alkalikarbonatlösungen als ein Gemisch von Hydroxyd und Karbonat mit rötlicher Farbe gefällt.

Bei Anwendung von Ammoniumkarbonatlösung löst sich der Niederschlag, indem er sich oxydiert, unter Bildung komplexer Kobalti-Ammoniak-Ionen mit roter Farbe auf.

Kobaltoionen geben beim Kochen mit Persulfaten (S_2O_8'') einen schwarzen Niederschlag, der aus höheren Kobaltoxyden (Co_3O_4 bis Co_2O_3) in hydratischer Form besteht.

Kobaltoionen reagieren mit den S''-Ionen des Schwefelammoniums unter Bildung von schwarzem Kobaltsulfid:

$$Co^{\cdot\cdot} + S'' = \mathbf{CoS}.$$

Über die Nichtwirksamkeit des Schwefelwasserstoffs s. S. 47.

Dieser Niederschlag von CoS ist insofern besonders interessant, als er in saurer ($H^{\cdot}$-Ionenhaltiger) Lösung nicht entsteht (sehr wenig $H^{\cdot}$-Ionen enthaltende Säuren, wie die Essigsäure, verhindern allerdings die Fällung nicht) und dennoch nicht in verdünnten Säuren löslich ist, sofern er vorher von der Lösung (durch

Filtration) getrennt und mit der Luft in Berührung war. Dies Verhalten beruht darauf, daß das Sulfid durch „Altern" allmählich schwerer löslich wird, und kann entweder durch Umwandlung in allotrope Modifikationen oder durch Wasserabspaltung des anfangs hydratischen Niederschlages erklärt werden. Das Altern beobachtet man auch bei anderen Niederschlägen, namentlich Hydroxyden.

5. Nickel. Ni 58,7.

Gediegen findet sich dasselbe nur in Meteorsteinen vor; sonst ist es, fast stets von Kobalt begleitet, hauptsächlich als Kupfernickel (NiAs) und Nickelglanz (NiAsS) in der Natur vorhanden.

Das Nickel, obgleich in einem Oxyd Ni_2O_3 bekannt, bildet keine dreiwertigen Ionen, sondern außer einigen komplexen Anionen fast durchgängig zweiwertige $Ni^{\cdot\cdot}$-Kationen Wird das Oxyd Ni_2O_3 in Salzsäure gelöst, so bilden sich keine $Ni^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen, sondern es entstehen unter Abgabe einer (·) Ladung $Ni^{\cdot\cdot}$-Ionen, wodurch gleichzeitig ein Cl'-Ion seine negative Ladung abgeben muß und in Verbindung mit einem zweitem, in derselben Weise entstandenen Chlor-Atom als unelektrische Chlorgas-Molekel entweicht.

Nickelverbindungen geben eine Phosphorsalzperle, die in der Hitze gelbrot, in der Kälte gelb gefärbt ist.

Nickelionen sind grün.

Nickelionen geben mit OH'-Ionen einen grünen Niederschlag von Nickelhydroxyd:

$$Ni^{\cdot\cdot} + 2OH' = \mathbf{Ni(OH)_2}.$$

Bei Anwendung von Ammoniak löst sich das grüne Nickelhydroxyd in überschüssigem NH_3 auf, indem komplexe Nickel-Ammoniak-Kationen entstehen. Dieselben sind blau gefärbt; das grüne $Ni(OH)_2$ löst sich also in NH_3 zu einer blauen Flüssigkeit auf.

Nickelionen ergeben mit den in den Lösungen von Alkalikarbonaten vorhandenen OH'- und CO_3''-Ionen einen Niederschlag, der ein Gemenge von $NiCO_3$ und $Ni(OH)_2$ ist. Bei Benutzung von Ammoniumkarbonatlösung als Fällungsmittel wird der Niederschlag wieder aufgelöst, was ebenfalls auf der Bildung von komplexen Nickel-Ammoniak-Kationen beruht.

Nickelionen werden durch das Schwefelion des Schwefelammoniums als schwarzes Sulfid gefällt.

$$Ni^{\cdot\cdot} + S'' = \mathbf{NiS}.$$

Die Löslichkeitsverhältnisse des NiS in Säuren sind die gleichen, wie von CoS (s. S. 74).

Nickel-Ionen geben mit Cyan-Ionen einen grünlichen Niederschlag von Nickelcyanid

$$Ni^{\cdot\cdot} + 2(CN)' = \mathbf{Ni(CN)_2};$$

dieses bildet durch Addition von 2 (CN)'-Ionen das komplexe zweiwertige Anion $[Ni(CN)_4]''$, welches lösliche Alkaliverbindungen liefert, sodaß der Niederschlag von Nickelcyanid im Überschuß von Kaliumcyanid sich auflöst. Die komplexen Cyanionen des Nickels besitzen also andere Zusammensetzung als die des Eisens und Kobalts.

Durch Oxydation dieser Lösung mit Bromwasser und Natronlauge (Hypobromit) oder Natriumhypochlorit bildet sich beim Erwärmen als schwarzer Niederschlag die einzige beständige Verbindung des dreiwertigen Nickels, Nickelsuperoxyd $\mathbf{Ni_2O_3}$.

6. Aluminium. Al 27,1.

Das Aluminium ist in der Natur sehr weit verbreitet in zahlreichen Silikaten (Thon, Kaolin, Feldspath, Glimmer). Auch das Oxyd (Rubin, Saphir, Korund, und als Anion der Spinelle) findet sich in der Natur vor.

Das Aluminium bildet in seinen Salzen fast ausschließlich dreiwertige, farblose Ionen $Al^{\cdot\cdot\cdot}$.

Das Aluminium ist ein schwaches Kation, auf dessen Verbindungen daher das Wasser hydrolytisch spaltend einwirkt, wie die folgenden Reaktionen beweisen.

Aluminiumionen geben mit OH'-Ionen selbst in sehr geringen Quantitäten einen voluminösen weißen Niederschlag des äußerst schwerlöslichen Aluminiumhydroxyds. Die minimalen OH'-Konzentrationen in Alkalikarbonatlösungen, in Ammoniaklösungen, selbst bei Zusatz von Ammonsalzen, und im Schwefelammonium genügen zu einer vollständigen Ausfällung.

$$Al^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,OH' = \mathbf{Al(OH)_3}.$$

Diese Fällung kann a fortiori durch Kali- oder Natronlauge erzielt werden. Benutzt man diese Basen, so beobachtet man, daß der zunächst entstandene Niederschlag sich im Überschuß wieder auflöst. Es hat dies seinen Grund darin, daß das $Al(OH)_3$ als Säure fungieren kann, indem es $H^{\cdot}$-Ionen abspaltet, welche durch die OH'-Ionen der fixen Alkalien neutralisiert werden, und die Lösung außer den Alkali-Kationen schwache Aluminium und Sauerstoff enthaltende Anionen (wahrscheinlich AlO_2') enthält; die nur in solchen stark alkalischen Lösungen existenzfähigen, weil hydrolytisch spaltbaren Salze, nennt man Aluminate. Die Spinelle sind ebenfalls solche Aluminate zweiwertiger Metalle.

Aluminiumionen ergeben mit den Anionen der Phosphorsäure eine unlösliche, weiße Verbindung von Aluminiumphosphat:

$$Al''' + PO_4''' = \mathbf{AlPO_4}.$$

Aluminiumacetat, das aus Al'''-Ionen und Acetionen entsteht und eine wenig dissociierte Verbindung darstellt, wird durch Wasser hydrolytisch gespalten und fällt beim Kochen als basisches Aluminiumacetat aus:

$$Al(C_2H_3O_2)_3 + OH' = \mathbf{Al(C_2H_3O_2)_2(OH)} + C_2H_3O_2'.$$

Die freiwerdenden Acetionen verbinden sich teilweise mit den infolge der OH'-Ionenbindung im Niederschlage zur Verfügung stehenden $H^{\cdot}$-Ionen zu undissociierter Essigsäure, die durch ihren Geruch deutlich wahrnehmbar ist.

Ein Salz, das wie der letztgenannte Niederschlag außer Säureanionen noch OH'-Anionen enthält, heißt ein basisches Salz.

7. Chrom. Cr 52,1.

Das Chrom findet sich in der Natur als Chromeisenstein und Rotbleierz ($PbCrO_4$) vor.

Das Chrom bildet in den wässerigen Lösungen seiner Salze sowohl zweiwertige Ionen Cr'' (dem Magnesium entsprechend) als auch dreiwertige Ionen Cr''' (dem Aluminium analog). Die zweiwertigen Chromo-Ionen sind äußerst unbeständig, indem sie sich zu dreiwertigen oxydieren. Sie besitzen blaue, die Chromi-Ionen violette Farbe. Letztere Salze werden leicht, namentlich beim Erhitzen, durch innere Komplexbildung grün.

Die Chromi-Ionen verhalten sich gegenüber dem Hydroxyl ganz so wie Aluminiumionen; sie werden also als Hydroxyd sowohl durch Karbonat-, $(NH_4)_2S$-, NH_3- und Alkali-Lösungen gefällt. Die den Aluminaten entsprechenden Chromhydroxyd-Alkalilösungen scheiden bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erhitzen schnell $Cr(OH)_3$ ab.

Zu bemerken ist nur, daß im Gegensatze zum Aluminium bei der Einwirkung von NH_3-Lösung die Chromi-Ionen merklich NH_3 addieren und verschiedene komplexe Chromi-Ammoniak-Ionen (z. B. $[Cr(NH_3)_6]^{\cdots}$) liefern, die rötliche Farbe besitzen und lösliche Hydroxylverbindungen bilden, sodaß der Niederschlag von $Cr(OH)_3$ durch NH_3 teilweise mit rötlicher Farbe gelöst wird.

Chromverbindungen geben beim Schmelzen mit Phosphorsalz eine grüne Perle.

Außer den $Cr^{\cdot\cdot}$- und $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$-Kationen bildet das Chrom zusammen mit Sauerstoff noch Ionen, in denen es den Charakter eines Anions besitzt. Die Reaktionen dieser Ionen siehe bei den Anionen S. 107.

Da diese Anionen Sauerstoff enthalten, so können sie leicht aus Chromkationen gebildet werden, wenn man den letzteren Sauerstoff zuführt, was z. B. dadurch erreicht wird, daß man Chromsalze auf einem Platinblech (oder in der Drahtöse) mit Soda und Salpeter zusammenschmilzt. Das Entstehen der chromhaltigen Anionen wird durch die für diese charakteristische Gelbfärbung angezeigt.

Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe

(Cd, Pb, Cu, Hg, Ag, Bi, Sn, Sb, As).

Die Metalle dieser Gruppe haben die gemeinsame Eigenschaft, mit S''-Ionen sehr kleiner Konzentration, also in mäßig konzentrierten Säuren unlösliche Sulfide zu geben (s. S. 45).

Ihre Elektroaffinität ist teils nahe gleich, teils erheblich

geringer als die des Wasserstoffs im Gegensatz zu den Metallen der vorhergehenden Gruppen.

Dem entspricht die Unlöslichkeit der Sulfide in Säuren; denn bei ihrer Lösung würden Metall-Ionen unter Entladung von $H^{\cdot}$-Ionen entstehen. Salpetersäure wirkt beim Erwärmen dadurch stärker lösend als andere Säuren, daß sie die Abscheidung von H_2 infolge ihrer Reduzierbarkeit erleichtert. Komplexionenbildung ist häufig.

Die hierher gehörigen Metalle lassen sich in zwei Gruppen teilen, indem die Sulfide einiger von ihnen, der edleren, unter Addition von S''-Ionen aus Schwefelammonium komplexe Anionen bilden, deren Ammoniumverbindungen löslich sind, während die Schwefelverbindungen der anderen keine Komplexe bilden, also in Schwefelammonium unlöslich sind.

A. Metalle, deren Sulfide in Schwefelammonium unlöslich sind.

1. Cadmium. Cd 112,4.

Das Cadmium findet sich nur in geringer Menge auf der Erde vor und begleitet das Zink sehr häufig in seinen Erzen.

Das Cadmium bildet ausschließlich zweiwertige, positive Kationen.

Cadmiumionen bilden mit OH'-Ionen einen weißen Niederschlag von Cadmiumhydroxyd:

$$Cd^{\cdot\cdot} + 2\,OH' = \mathbf{Cd(OH)_2}.$$

Bei Anwendung von Ammoniak löst sich der Niederschlag im Überschuß wieder auf, indem komplexe Cadmium-Ammoniak-Kationen entstehen, deren Verbindungen löslich sind.

Cadmiumionen ergeben mit Karbonationen einen weißen Niederschlag von Cadmiumkarbonat:

$$Cd^{\cdot\cdot} + CO_3'' = \mathbf{CdCO_3}.$$

Cadmiumionen werden durch Schwefelwasserstoff als gelbes Cadmiumsulfid gefällt:

$$Cd^{\cdot\cdot} + S'' = \mathbf{CdS}.$$

Cadmiumionen werden als metallisches Cadmium durch metallisches Zink gefällt (s. S. 16, 38, 54):

$$Cd^{\cdot\cdot} + Zn = Zn^{\cdot\cdot} + Cd.$$

Cyanionen ergeben mit Cadmiumionen einen Niederschlag von Cadmiumcyanid:

$$Cd^{\cdot\cdot} + 2\,CN' = Cd(CN)_2.$$

Unter Addition von 2 CN'-Ionen geht dieses Cyanid in das komplexe Anion $[Cd(CN)_4]''$ über, dessen Alkaliverbindungen löslich sind. Dieses komplexe Anion dissociiert aber verhältnismäßig viel $Cd^{\cdot\cdot}$-Ionen ab, so daß durch Schwefelwasserstoff gelbes CdS ausgefällt werden kann.

Da die gesättigte Cadmiumcyanidlösung noch mehr $Cd^{\cdot\cdot}$-Ionen als der Komplex $[Cd(CN)_4]''$ enthält, so wird das weiße Cyanid a fortiori in gelbes CdS verwandelt (s. S. 48).

Das Cadmium schmilzt und verflüchtigt sich vor dem Lötrohr unter Bildung eines braunen Beschlages (CdO).

2. Blei. Pb 206,9.

Das Blei findet sich auf der Erde hauptsächlich als Bleiglanz (PbS) vor; andere wichtige Bleierze sind Weißbleierz ($PbCO_3$), Rotbleierz ($PbCrO_4$) und Gelbbleierz ($PbMoO_4$).

Das Blei bildet zweiwertige und vierwertige farblose Kationen; da die letzteren sehr unbeständig und deshalb selten sind, sollen nur erstere behandelt werden.

Bleiionen ergeben mit OH'-Ionen einen weißen Niederschlag von Bleihydroxyd:

$$Pb^{\cdot\cdot} + 2\,OH' = Pb(OH)_2.$$

Dieser Niederschlag löst sich in fixen Alkalien auf, weil lösliche Alkalisalze eines Anions PbO_2'' (Plumbite) entstehen (s. Zink und Aluminium (S. 67, 77). Dagegen ist das Hydroxyd in Ammoniak unlöslich, weil keine komplexen Blei-Ammoniak-Kationen gebildet werden.

Bleiionen bilden mit den in Alkalikarbonatlösungen vorhandenen OH'- und CO_3''-Ionen einen weißen Niederschlag, ein Gemenge von $PbCO_3$ und $Pb(OH)_2$.

Bleiionen werden durch Sulfationen als in Alkohol besonders schwer lösliches weißes Bleisulfat gefällt:

$$Pb^{\cdot\cdot} + SO_4'' = \mathbf{PbSO_4}.$$

Dieser Niederschlag löst sich in einer ammoniakalischen Weinsäurelösung auf, was auf der Bildung komplexer Ionen beruht.

Bleiionen werden durch Cl'-Ionen als weißes Bleichlorid ausgefällt:

$$Pb^{\cdot\cdot} + 2\,Cl' = \mathbf{PbCl_2}.$$

Dieses Salz ist in der Kälte in Wasser schwer, in der Wärme erheblich leichter löslich.

Ähnlich verhalten sich Br' und J'-Ionen: sie geben weiße resp. gelbe Niederschläge.

Die Bleihaloide lösen sich zunehmend vom Chlorid zum Jodid in konzentrierten Alkalihaloidlösungen unter Bildung komplexer Anionen, vom Typus $[PbJ_2 \cdot J']$ auf. Daher entsteht in sehr konzentrierten Alkalijodidlösungen durch Pb··-Ionen zunächst kein Niederschlag.

Bleiionen ergeben mit Chromationen einen gelben Niederschlag (Chromgelb):

$$Pb^{\cdot\cdot} + CrO_4'' = \mathbf{PbCrO_4}.$$

Auch bei Anwendung des Anions der Dichromsäure Cr_2O_7'' entsteht dieser Niederschlag (s. Baryum S. 62).

Bleiionen bilden mit den S''-Ionen des Schwefelwasserstoffs schwarzes Bleisulfid:

$$Pb^{\cdot\cdot} + S'' = \mathbf{PbS}.$$

Bleiionen werden durch Zink als Blei (Bleibaum) niedergeschlagen (s. S. 16, 38, 54):

$$Pb^{\cdot\cdot} + Zn = \mathbf{Pb} + Zn^{\cdot\cdot}.$$

Bleiverbindungen ergeben vor dem Lötrohr mit Soda erhitzt Metallkorn und (gelben) Beschlag (PbO).

8. Kupfer. Cu 63,6.

Das Kupfer findet sich in der Natur gediegen vor; von seinen Erzen seien erwähnt: Rotkupfererz (Cu_2O), Malachit und Lasur (basische Karbonate), Kupferglanz (Cu_2S) und Kupferkies ($CuFeS_2$).

Das Kupfer bildet sowohl zweiwertige als auch einwertige Ionen. Die ersteren sind die häufigeren. Verbindungen einwertiger Cuproionen bilden sich aus Cupri-

ionen vornehmlich mit schwachen Anionen wie J', CN', CNS'; sie sind durchweg farblos und schwerlöslich.

So ergiebt

$$Cu^{\cdot\cdot} + 2J' = \mathbf{CuJ} + \mathbf{J}.$$

Die Ausscheidung und Färbung des auftretenden freien Jods wird durch SO_2-Zusatz beseitigt (s. S. 39).

Analytisch sind hauptsächlich die blauen, zweiwertigen Cupriionen wichtig.

Da Cupriionen blau sind, so müssen alle neben farblosen Ionen nur Cupriionen enthaltende Lösungen blau sein. Die konzentrierte Lösung des Kupferchlorids, die gelbe selbstkomplexe Anionen neben den einfachen blauen Ionen enthält, zeigt als Mischfarbe grün. Je mehr die Konzentration der komplexen Anionen sinkt (z. B. durch Verdünnung), desto mehr nähert sich die Farbe dem Blau der einfachen Ionen (s. S. 44).

Kupferverbindungen geben in der Oxydationsflamme eine grüne Phosphorsalzperle, die in der Reduktionsflamme rot wird (durch ausgeschiedenes Kupferoxydul Cu_2O).

Cupriionen geben mit OH'-Ionen blaues Kupferhydroxyd:

$$Cu^{\cdot\cdot} + 2OH' = \mathbf{Cu(OH)_2}.$$

Weinsäure, Zucker und andere OH-haltige organische Stoffe bilden Cu-Komplex-Ionen, verhindern daher die Fällung (z. B. Fehling'sche Lösung).

Beim Erhitzen geht das Hydroxyd unter Abgabe von Wasser schnell in schwarzes Oxyd CuO über. Ganz allgemein findet man, daß die Hydroxyde der edleren Metalle um so leichter Wasser abspalten, je edler sie sind. Daher treten vielfach bei der Fällung mit OH' gar keine Hydroxyde mehr auf, sondern es wird sofort das Oxyd niedergeschlagen.

Bei Anwendung von Ammoniak wird der Niederschlag von $Cu(OH)_2$ zu einer blauen Flüssigkeit gelöst, indem Cupri-Ammoniak-Kationen $[Cu.2NH_3]^{\cdot\cdot}$ entstehen, deren Salze löslich sind.

Cupriionen werden durch Schwefelwasserstoff als schwarzes Sulfid gefällt:

$$Cu^{\cdot\cdot} + S'' = \mathbf{CuS}.$$

Das Sulfid löst sich etwas in Schwefelammonium wegen dessen

durch Hydrolyse bedingten NH_3-Gehalts, indem sich Cupri-Ammoniak-Ionen bilden.

Cupriionen ergeben mit den in wässerigen Alkalikarbonatlösungen enthaltenen OH'- und CO_3''-Ionen ein blaues Gemenge von Kupferkarbonat und Kupferhydroxyd.

Cupriionen bilden mit dem Anion der Ferrocyanwasserstoffsäure braunes Cupriferrocyanid:

$$2\,Cu^{\cdot\cdot} + [Fe(CN)_6]'''' = \mathbf{Cu_2[Fe(CN)_6]}.$$

Cupriionen bilden mit Cyanionen ein unlösliches grünlich-gelbes Cyanid:

$$Cu^{\cdot\cdot} + 2\,CN' = \mathbf{Cu(CN)_2}.$$

Dieses Cyanid geht bei Zufügung von Alkalicyanid durch Addition von CN'-Ionen in Lösung, die bei hoher Konzentration gelblich, bei geringer farblos erscheint. Sie enthält komplexe Cuprocyan-Anionen, deren Alkalisalze leicht löslich sind. Das Anion wird im Gegensatz zu dem analogen Cadmiumcyanidanion durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt, da das Kupfer viel fester als das Cadmium im Komplex haftet, sodaß die Kupferkonzentration nicht genügt.

Kupferverbindungen, mit Soda vor dem Lötrohr geschmolzen, geben rotes Kupfer-Metallkorn.

Dasselbe ist auf der schwarzen Kohle schwer zu sehen. Um dasselbe deutlich zu erkennen, wird die geschmolzene Masse von der Kohle in einen Achatmörser gebracht und dort zerrieben. Bei Zusatz von Wasser sinken die schweren Metallteilchen schnell zu Boden, während die leichtere Kohle suspendiert bleibt und fortgegossen werden kann. Nach mehrmaligem „Schlämmen" sind die roten, glänzenden Kupferflitterchen deutlich zu sehen.

4. Quecksilber. Hg 200,0.

Das Quecksilber findet sich in der Natur wesentlich nur als Zinnober (HgS) vor, in den manchmal kleine Quecksilberkügelchen eingesprengt sind.

Das Quecksilber bildet sowohl scheinbar einwertige (Mercuro-) als auch zweiwertige (Mercuri-)Ionen. Beide Ionenarten sind farblos, sehr schwach und ergeben deshalb in ihren löslichen Salzen hydrolysierte Lösungen, die ohne Säureüberschuß schwerlösliche basische Salze abscheiden.

a) Mercuroionen.

Die Mercurosalze haben ein Molekulargewicht, welches der verdoppelten einfachen Formel entspricht; das Mercuro-Ion ist also ein zweiwertiges Doppel-Ion $[Hg.Hg]^{\cdot\cdot}$.

Mercuroionen werden durch Kupfer als Quecksilber gefällt (s. Seite 16, 38, 54).

$$[Hg.Hg]^{\cdot\cdot} + Cu = Cu^{\cdot\cdot} + \mathbf{2\,Hg}.$$

Mercuroionen werden durch schweflige Säure zu Metall reduziert (s. S. 38—41).

$$[Hg.Hg]^{\cdot\cdot} + SO_3'' + H_2O = SO_4'' + \mathbf{2\,Hg} + 2H^{\cdot}.$$

Die Reaktion beruht darauf, daß das SO_3''-Anion in das Sulfatanion verwandelt wird. Der dazu notwendige Sauerstoff stammt aus einer Wassermolekel, deren Wasserstoffatome den Mercuroionen die Elektricitätsladungen entziehen und $H^{\cdot}$-Ionen bilden, während unelektrisches Quecksilber abgeschieden wird.

Mercuroionen bilden mit OH'-Ionen einen schwarzen Niederschlag von Quecksilberoxydul, Hg_2O, das nicht beständig ist und in Quecksilber und Quecksilberoxyd zerfällt:

$$[Hg.Hg]^{\cdot\cdot} + 2\,OH' = H_2O + \mathbf{HgO} + \mathbf{Hg}.$$

Ammoniaklösung wirkt auf Mercuroionen dadurch, daß komplexe Mercuro-Ammoniak-Kationen entstehen, deren Salze schwarz und unlöslich sind.

Mercuroionen ergeben mit Cl'-Ionen einen weißen Niederschlag von Mercurochlorid (Kalomel):

$$[Hg.Hg]^{\cdot\cdot} + 2\,Cl' = \mathbf{Hg_2Cl_2}.$$

Durch Zusatz von Ammoniak wird dieser weiße Niederschlag in das schwarze unlösliche Mercuro-Ammoniak-Chlorid verwandelt (s. vorige Reaktion).

Mercuroionen ergeben mit J'-Ionen grünlich-gelbes Mercurojodid:

$$[Hg.Hg]^{\cdot\cdot} + 2\,J' = \mathbf{Hg_2J_2}.$$

Dieser Niederschlag geht leicht in Mercurijodid über:

$$\mathbf{Hg_2J_2 = Hg + HgJ_2}.$$

Über das Verhalten dieses letzteren gegen Jodionen siehe nachher bei Mercuriionen.

Mercuroionen werden durch die S''-Ionen des Schwefel-

wasserstoffs als Sulfür Hg_2S gefällt, das sich sofort in das schwarze Sulfid HgS und Hg zersetzt:

$$(Hg_2)^{\cdot\cdot} + S'' = \mathbf{HgS} + \mathbf{Hg}.$$

Durch Kochen mit konzentrierter Salpetersäure werden Mercuroionen in Mercuriionen übergeführt.

b) Mercuriionen.

Mercuriionen bilden mit Sauerstoffsäuren Salze, die hydrolytisch sehr leicht zersetzt werden, weswegen nur bei Gegenwart von viel freier Säure klare Lösungen entstehen (z. B. Mercurinitrat).

Mercuriionen ergeben mit OH'-Ionen gelbes, (in konzentrierten heißen Lösungen rotes) Oxyd (vgl. unter $Cu(OH)_2$, S. 82):

$$Hg^{\cdot\cdot} + 2\,OH' = \mathbf{HgO} + H_2O.$$

Ammoniak ergibt mit Mercuriionen komplexe Mercuri-Ammoniak-Kationen, deren Salze weiß und unlöslich sind.

Mercuriionen ergeben mit den in Alkalikarbonatlösungen enthaltenen OH'- und CO_3''-Ionen ein rotbraunes Gemenge von Oxyd und Karbonat.

Zinnchlorür ergibt mit Mercuriionen zuerst weißes, unlösliches Mercurochlorid und dann graues, metallisches Quecksilber. (Erklärung dieser Reaktion s. Zinn, Seite 90.)

Mercuriionen ergeben mit J'-Ionen einen erst gelben, schnell rot werdenden Niederschlag von Mercurijodid (in trockener Form über 130° erhitzt, wird er gelb, beim Abkühlen wieder rot):

$$Hg^{\cdot\cdot} + 2\,J' = \mathbf{HgJ_2}.$$

Dieser Niederschlag addiert Jodionen und bildet das farblose komplexe einwertige Anion $[HgJ_3]'$, dessen Alkalisalze löslich sind. Analoge komplexe Anionen bilden auch die anderen Halogen-Ionen Cl' und Br', in deren Lösungen OH'-Ionen keinen Niederschlag hervorrufen. Vielmehr ist HgO in stark Br' und Cl'-Ionen-haltigen Lösungen löslich. Bringt man eine alkalische Lösung von $KHgJ_3$ (Nessler's Reagens) mit selbst geringen Spuren von Ammoniak zusammen, so entsteht ein gelbbrauner Niederschlag von $NHg_2J + H_2O$. (Feinste Reaktion auf Ammoniak.)

Mercuriionen ergeben mit den S''-Ionen des Schwefelwasserstoffs schwarzes Quecksilbersulfid:

$$Hg^{\cdot\cdot} + S'' = \mathbf{HgS}.$$

Dasselbe vermag sich bei Gegenwart von viel S''-Ionen mit diesen zu einem Komplexanion zu vereinigen, und löst sich deshalb in einer alkalischen K_2S-Lösung, nicht aber in dem S''-ärmeren $(NH_4)_2S$.

Quecksilberoxyd reagiert mit CN'- oder J'-Ionen in wässeriger Lösung unter Bildung von Mercuricyanid oder -jodid und von OH'-Ionen:

$$\mathbf{HgO} + H_2O + 2\,J' = \mathbf{HgJ_2} + 2\,OH'.$$

Diese Reaktion hat ihren Grund darin, daß die Konzentration der Hg''-Ionen im Cyanid resp. Jodid (wegen verschwindender Dissociation und weitgehenden Verbrauchs zur Komplexbildung, s. S. 85) viel kleiner als in der gesättigten HgO-Lösung ist. Es ist dies einer der nicht sehr häufigen Fälle, wo OH'-Ionen in Freiheit gesetzt werden. $Hg(CN)_2$ besitzt wegen Mangel sowohl an Hg'', wie CN' im Gegensatz zu anderen Hg-Salzen nur sehr schwache bakterientötende Wirkung.

Erhitzt man festes Mercurichlorid in einem trockenen Röhrchen, so erhält man ein weißes Sublimat. Erhitzt man Mercurichlorid mit Natriumkarbonat, so erhält man ein Sublimat von grauen Quecksilberkügelchen und rotes HgO.

Der Grund hierfür liegt darin, daß zunächst beim Erhitzen Quecksilberkarbonat entsteht, das beim weiteren Erwärmen zu Metall reduziert wird, indem es O und CO_2 abspaltet.

5. Silber. Ag 107,93.

Das Silber kommt gediegen in geringer Menge in der Natur vor; seine wichtigsten Erze sind Silberglanz (Ag_2S) und Rotgültigerz (Ag_3AsS_3 und Ag_3SbS_3).

Das Silber bildet ausschließlich einwertige, positive, farblose Ionen.

Silberionen bilden mit OH'-Ionen schwarzes Silberoxyd:

$$2\,Ag^{\cdot} + 2\,OH' = \mathbf{Ag_2O} + H_2O.$$

Die Lösung des Ag_2O enthält einige OH'-Ionen, die an ihrer Lakmusreaktion kenntlich sind.

Analog wie beim Quecksilber entsteht auch hier kein Hydroxyd, sondern ein Oxyd.

Ag_2O ist löslicher als AgJ (s. unten) und reagiert deshalb mit KJ unter Erzeugung von OH'-Ionen (vgl. HgO, Seite 86 und 48).

Bei der Verwendung von Ammoniak löst sich der Niederschlag von Ag_2O wieder auf, indem komplexe Silber-Ammoniak-Kationen $[Ag \cdot 2\,NH_3]^+$ entstehen.

Silberionen geben mit Phosphationen einen gelben Niederschlag von Silberphosphat:

$$3\,Ag^+ + HPO_4'' = \mathbf{Ag_3PO_4} + H^+.$$

Zur Ausführung dieser Reaktion dient die Lösung eines neutralen Silbersalzes und die des sekundären, wegen Hydrolyse basisch reagierenden Natriumsalzes der Phosphorsäure. Durch die Reaktion wird der Wasserstoff des sekundären Salzes als Ion in Freiheit gesetzt; er wird durch die saure Lakmusreaktion erkannt. So kommt es, daß beim Zusammengießen einer neutralen und einer basischen Lösung eine saure Flüssigkeit entsteht.

Silberionen werden durch Cl'-Ionen als weißes Chlorsilber gefällt:

$$Ag^+ + Cl' = \mathbf{AgCl}.$$

Der Niederschlag löst sich in Ammoniak auf, indem ein komplexes Silber-Ammoniak-Kation entsteht, das lösliche Salze bildet. Durch Salpetersäure wird das komplexe Ion infolge Bindung des NH_3 zerstört; er wieder AgCl gebildet.

Die analogen Br- und J-Verbindungen sind weiß resp. gelb, weniger löslich als AgCl; AgJ löst sich in Ammoniak nur unmerklich, AgBr schwerer als AgCl. Alle drei lösen sich in Thiosulfaten, indem sich 2 Thiosulfat-Ionen S_2O_3'' an ein Ag^+-Ion zu dem komplexen dreiwertigen $[Ag(S_2O_3)_2]'''$ addieren. Mit Cyan-Ionen bilden sich lösliche Komplexsalze mit dem einwertigen Anion $[Ag(CN)_2]'$.

Die Silberhaloide werden durch den Einfluß des Lichtes dunkel gefärbt, wobei geringe Reduktion erfolgt (Photographie).

Silberionen reagieren mit den S''-Anionen des Schwefelwasserstoffs unter Bildung von schwarzem Silbersulfid (auch in Thiosulfat- und Cyanidlösungen):

$$2\,Ag^+ + S'' = \mathbf{Ag_2S}.$$

6. **Wismut.** Bi 208,5.

Das Wismut findet sich in der Natur hauptsächlich gediegen oder als Wismutglanz (Bi_2S_3) vor.

Das Wismut nähert sich in seinem Verhalten bereits den Metallen der nächsten Gruppe.

Das Wismut bildet dreiwertige, positive, farblose Ionen. Seine Salze werden sämtlich durch Wasser hydrolytisch zerlegt, und klare Salzlösungen werden nur durch Zusatz von freien Säuren erhalten (s. S. 83), deren $H^{\cdot}$ die hydrolysierenden OH' unter Wasserbildung beseitigen. Vor allem unlöslich ist das durch hydrolytische Spaltung aus dem Wismutchlorid erhaltene BiOCl (Wismutoxychlorid).

Wismutionen ergeben mit den OH'Ionen von fixen und flüchtigen Alkalien einen weißen Niederschlag von Wismuthydroxyd:

$$Bi''' + 3\,OH' = \mathbf{Bi(OH)_3}.$$

Wismutionen liefern mit den in Alkalikarbonatlösungen vorhandenen OH'- und CO_3''-Ionen ein Gemenge von Wismutkarbonat und -hydroxyd.

Wismutionen werden durch die S''-Ionen des Schwefelwasserstoffs als braunes Sulfid gefällt:

$$2\,Bi''' + 3\,S'' = \mathbf{Bi_2S_3}.$$

Eine Wismutreaktion mit Zinnchlorür siehe bei Zinn S. 90.

Wismutverbindungen, vor dem Lötrohr mit Soda erhitzt, geben einen gelben Beschlag (Bi_2O_3) und Metallkorn.

B. Metalle, deren Sulfide in Schwefelammonium löslich sind.

Wie schon bei der allgemeinen Charakterisierung der Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe gesagt worden ist, vermögen einige Metallsulfide S''-Ionen aus Schwefelalkalien aufzunehmen und komplexe Anionen zu bilden, deren Alkalisalze löslich sind. Daß diese Metallsulfide nicht durch H_2S aufgelöst werden, hat seinen Grund in der geringen S''-Ionenkonzentration, die im Schwefelwasserstoff vorhanden ist; dagegen genügt die S''-Konzentration der Schwefel-

alkalien zur Komplexbildung. Die durch S''-Addition an Sulfide entstehenden Anionen sind analog zahlreichen Oxysäureanionen gebaut, nur daß in ihnen Schwefel statt Sauerstoff vorhanden ist. Man bezeichnet die Säuren, die diese Anionen enthalten, mit der Vorsilbe Sulfo, z. B. Sulfozinnsäure. Die Sulfosäureanionen spalten zu einem kleinen Betrage S'' ab, z. B. $SnS_3'' \rightleftarrows SnS_2 + S''$. Da nun H_2S äusserst wenig ionisiert ist, so genügen für größere $H^{\cdot}$-Ionenkonzentrationen die hier vorhandenen S''-Ionen zur Bildung von H_2S. Daher entweicht bei Säurezusatz zu solchen Sulfolösungen H_2S als Gas, und die Sulfide werden wieder abgeschieden.

1. Zinn. Sn 119,0.

Das Zinn findet sich auf der Erde hauptsächlich als Zinnstein (SnO_2) vor.

Das Zinn bildet sowohl zwei- als auch vierwertige farblose Kationen; beide, namentlich letztere, sind sehr schwach elektroaffin: ihre Salzlösungen sind daher stark hydrolytisch gespalten, die Hydroxyde auch Anionenbildner.

a) Stannoionen.

Stannoionen bilden mit OH'-Ionen einen weißen Niederschlag von Zinnhydroxyd:

$$Sn^{\cdot\cdot} + 2\,OH' = \mathbf{Sn(OH)_2}.$$

Das Stannohydroxyd kann auch unter Abspaltung von $H^{\cdot}$-Ionen ein Säureanion bilden, dessen Alkalisalze löslich sind. In fixen Alkalien ist es daher löslich, in Ammoniak aber unlöslich.

Stannoionen werden durch die in Alkalikarbonatlösungen enthaltenen OH'-Ionen als Hydroxyd gefällt.

Stannoionen ergeben mit den S''-Ionen des Schwefelwasserstoffs ein chokoladenbraunes Sulfid:

$$Sn^{\cdot\cdot} + S'' = \mathbf{SnS}.$$

Dieser Niederschlag wird durch reines Schwefelammonium $(NH_4)_2S$ nicht gelöst. Verwendet man aber »gelbes« Schwefelammonium, welches ausser $(NH_4)_2S$ noch Polysulfide $(NH_4)_2S_2$ bis

$(NH_4)_2S_5$ enthält, so bildet sich SnS_2, dessen Verhalten bei den Staniionen besprochen wird.

Stannoionen bilden mit stärker elektroaffinen (unedleren) Metallen, z. B. Zink, metallisches Zinn (s. S. 16, 38, 54):

$$Sn^{\cdot\cdot} + \mathbf{Zn} = Zn^{\cdot\cdot} + \mathbf{Sn}.$$

Stannoionen geben mit Mercuriionen Stanniionen, indem gleichzeitig Quecksilber entsteht:

$$Sn^{\cdot\cdot} + Hg^{\cdot\cdot} = Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + \mathbf{Hg}.$$

Bei dieser Reaktion werden die Mercuriionen zunächst zu Mercuroionen reduziert, die, wenn die Lösungen der Chloride verwendet werden, sich durch die Bildung von weißem Mercurochlorid (Kalomel) zu erkennen geben. Weitere Reduktion verändert allmählich die weiße Farbe in das Grau des Quecksilbermetalls.

Mit Wismuthsalzen in alkalischer Lösung reagieren Stannoionen unter Bildung von Stanniionen, indem gleichzeitig ein schwarzer Niederschlag auftritt, der vielleicht Wismuthoxydul (BiO) oder ein Gemenge von Bi-metall und $Bi(OH)_3$ darstellt.

b) Stanniionen.

Eine Lösung, die $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionen enthält, wird dargestellt, wenn man metallisches Zinn mit Salpetersäure kocht, das entstandene SnO_2 mit Wasser dekantiert und durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure und Zusatz von Wasser löst.

Stanniionen ergeben mit OH'-Ionen einen weißen Niederschlag:

$$Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 4\,OH' = \mathbf{Sn(OH)_4}.$$

Das Stannihydroxyd geht unter Wasserabgabe in H_2SnO_3 über, das als Säure fungieren kann, indem es $H^{\cdot}$-Ionen abspaltet. Die Alkalisalze dieser Säure sind löslich; deshalb löst sich das Hydroxyd in Alkali, nicht aber in Ammoniak wegen seiner geringen OH'-Konzentration.

Stanniionen werden durch die S''-Anionen des Schwefelwasserstoffs als hellgelbes Zinndisulfid gefällt.

$$Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2\,S'' = \mathbf{SnS_2}.$$

Das SnS_2 nimmt Schwefel aus den Schwefelanionen von Schwefelalkalien auf und geht in das zweiwertige komplexe Anion SnS_3'' über, dessen Alkaliverbindungen löslich sind. SnS_2 löst sich daher in Schwefelalkalien auf.

Stanno- und Stannisalze sind hydrolytisch durch Wasser weitgehend gespalten und reagieren deshalb sauer; sie enthalten die Hydroxyde zum Teil in kolloidaler Lösung.

2. Antimon. Sb 120,2.

Das Antimon findet sich auf der Erde hauptsächlich als Grauspießglanz (Sb_2S_3) und in anderen Schwefelverbindungen zugleich mit anderen Elementen vor.

Das Antimon zeigt deutlich metallischen Charakter, schließt sich aber andererseits auch an Phosphor und Stickstoff an, so daß es ein Zwischenglied zwischen Metallen (Kationenbildnern) und Metalloiden (Anionenbildnern) darstellt.

Das Antimon bildet sehr schwache dreiwertige, farblose Kationen; in den fünfwertigen Verbindungen ist die Fähigkeit zur Kationenbildung kaum noch merklich vorhanden, dafür ist die Tendenz zur Anionenbildung ausgeprägter.

Antimonverbindungen schmelzen vor dem Lötrohr und liefern einen weißen, flüchtigen Beschlag (Sb_2O_3). Metallisches Antimon verbrennt, ins Glühen gebracht, leicht unter Entwickelung von weißen Dämpfen.

In eine Wasserstoffentwickelung gebracht bilden Antimonverbindungen Antimonwasserstoffgas SbH_3, das mit fahler Flamme zu Sb_2O_3 und H_2O verbrennt. Hält man eine Porzellanschale in die Flamme, so scheiden sich auf dieser matte schwarze Flecken von metallischem Antimon ab (s. die gleiche Reaktion beim Arsen S. 93).

Antimonionen werden durch Zink als metallisches Antimon niedergeschlagen (s. S. 16, 38, 54).

Antimonsalze werden durch Wasser hydrolytisch gespalten, indem basische Salze sich ausscheiden. Diese Ausscheidung wird durch einen Zusatz von Weinsäure verhindert, da mit dieser komplexe Antimon-Weinsäure-Anionen entstehen.

a) Dreiwertige Antimonionen.

$Sb^{\cdots}$-Ionen geben mit OH'-Ionen einen weißen Niederschlag von $Sb(OH)_3$:

$$Sb^{\cdots} + 3\,OH' = \mathbf{Sb(OH)_3}.$$

Dieser Niederschlag kann, ebenso wie schon vorher bei anderen Metallen ausgeführt worden ist, als Säure fungieren, indem er $H^{\cdot}$-Ionen abspaltet und ein Anion SbO_3''' bildet. Dieses Anion ist stärker wie das Säureanion z. B. des Aluminiums und wird als das Anion der antimonigen Säure (analog der phosphorigen Säure) bezeichnet. Da die Alkalisalze dieser Säure löslich, wenn auch hydrolytisch gespalten sind, so löst sich das durch Alkalien ausgefällte Hydroxyd in einem Überschuß wieder auf. In Ammoniak dagegen ist wegen der starken Hydrolyse der Salze aus zwei schwachen Ionen (s. S. 53) das Hydroxyd unlöslich.

$Sb^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen werden durch die S''-Anionen von Schwefelwasserstoff als orangefarbiges Sulfid gefällt:

$$2\,Sb^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,S'' = Sb_2S_3.$$

Dieser Niederschlag löst sich in Schwefelammonium und Schwefelalkalien auf, indem er S''-Ionen addiert, und bildet das dreiwertige Anion der sulfoantimonigen Säure SbS_3''', deren Alkalisalze löslich sind.

b) Fünfwertige Antimonionen.

Die fünfwertigen $Sb^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionen sind so schwache Kationen, daß eigentliche Salze mit Anionen selbst in stark saurer Lösung nicht existenzfähig sind. Sie bilden ein durch H_2O-Verlust aus $Sb(OH)_5$ sich ableitendes Hydrat H_3SbO_4 (Antimonsäure), welches stark $H^{\cdot}$-Ionen abspaltet, relativ starke Anionen SbO_4''' (vom Typus der Phosphatanionen, jedoch schwächer als diese, aber stärker als die Anionen der antimonigen Säure $Sb(OH)_3$),) besitzt und löslich ist. (s. Anionen-Reaktionen S. 104.)

Mit S''-Ionen bilden die $Sb^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionen Sb_2S_5. Ein Überschuß von S''-Ionen bildet mit dem Pentasulfid durch Komplexbildung ebenfalls ein Sulfosäure-Anion von analogem Verhalten wie das des Trisulfids.

3. **Arsen.** As 75,0.

Das Arsen findet sich in der Natur gediegen vor, häufiger jedoch als Arsenikblüte (As_2O_3), Realgar (AsS), Auripigment (As_2S_3) und in anderen Schwefelverbindungen zugleich mit anderen Metallen.

Das Arsen ist noch schwächer positiv elektroaffin (metallisch), als das Antimon. Den Oxyden As_2O_3 und As_2O_5 müßten drei- und fünfwertige Kationen entsprechen, von

denen aber nur die dreiwertigen bekannt sind. Dagegen bildet das Arsen mit Sauerstoff zusammen wichtige Anionen, deren Reaktionen bei denen der Anionen (S. 103, 104) zu finden sind.

Arsenverbindungen ergeben beim Erhitzen vor dem Lötrohr weiße Dämpfe von As_2O_3 und Knoblauchgeruch, welcher dem Dampf des elementaren Arsens eigen ist.

Wird metallisches Arsen in einem trockenen Röhrchen erhitzt, so entsteht ein glänzender Metallspiegel.

Wird Arsentrioxyd As_2O_3 erhitzt, so entsteht ein weißes, krystallisiertes Sublimat, indem das Oxyd sich verflüchtigt. Wird das Oxyd mit Natriumkarbonat erhitzt, so entsteht ein Metallspiegel von Arsen.

Die letztere Erscheinung beruht darauf, daß sich beim Erhitzen von As_2O_3 und Na_2CO_3 zunächst arsenigsaures Natrium Na_3AsO_3 bildet. Dasselbe oxydiert sich zu einem Teile weiter zu arsensaurem Natrium Na_3AsO_4 und nimmt den dazu nötigen Sauerstoff aus einem anderen Teile des arsenigsauren Salzes, wodurch aus diesem Arsen reduziert wird. Ähnlich erhält man den Metallspiegel beim Erhitzen von As_2O_3 und Kohle durch direkte Reduktion, indem Arsen und Kohlenoxyd resp. -dioxyd gebildet werden.

Bringt man Arsenverbindungen in eine Wasserstoffentwickelung, so bildet sich Arsenwasserstoff AsH_3, der mit fahler Flamme zu H_2O und As_2O_3 verbrennt. Hält man eine Porzellanschale in die Flamme, so scheiden sich auf dieser glänzende Flecke von metallischem Arsen ab. Diese lösen sich (im Gegensatz zu den analogen Antimonflecken) in Natriumhypochlorit (Eau de Javelle) auf.

Auf diesem Prinzip beruht die Marsh'sche Arsenprobe.

Arsenionen ergeben mit den S''-Ionen von Schwefelwasserstoff gelbes Arsentrisulfid:

$$2\,As''' + 3\,S'' = As_2S_3.$$

Da Arsen ein äusserst schwaches Kation ist, so sind seine Salze (wie $AsCl_3$) durch die OH'-Ionen des Wassers fast völlig in $As(OH)_3$ hydrolysiert, trotzdem die entstehenden H^+-Ionen der

Hydrolyse entgegenwirken (s. S. 52). Nachweisbare Mengen von $As^{\cdots}$-Kationen sind deshalb nur in sauren Lösungen vorhanden; in neutraler oder alkalischer Lösung bleibt die S''-Reaktion wegen Mangels an Arsen*kat*ionen aus, hier ist das Arsen als *An*ion der arsenigen Säure vorhanden.

Das Sulfid nimmt aus Schwefelalkalien S''-Ionen auf und bildet mit ihnen das komplexe dreiwertige Anion AsS_3''' (Anion der sulfoarsenigen Säure), dessen Alkalisalze löslich sind.

Noch schwächer kationisch und deshalb stärker anionisch ist das fünfwertige Arsen. Es besitzt, selbst in saurer Lösung, so wenig $As^{\cdots\cdots}$-Ionen, daß die Schwefelionen des Schwefelwasserstoffs nicht ausreichen, um As_2S_5 zu erzeugen. H_2S wirkt daher erst in der Wärme nach längerer Reaktion, wenn nämlich durch seine Reduktionswirkung dreiwertiges As gebildet ist; der Niederschlag besteht deshalb aus Schwefel und dem Trisulfid. Mit den höher konzentrierten Schwefelionen des Ammoniumsulfids entsteht dagegen das hellorangerote Pentasulfid As_2S_5, welches analog dem Trisulfid S''-Ionen addiert und die komplexen Anionen der Sulfarseniate AsS_4''' bildet.

III. Reaktionen von Anionenbildnern.

Hydroxyl. OH' 17,008.

Die einwertigen farblosen OH'-Ionen sind die charakteristischen Bestandteile der Basen. Sie stellen die blaue Farbe des durch Säuren geröteten Lakmusfarbstoffs wieder her und sind mittels dieser Reaktion zu erkennen.

Gelber Curcumafarbstoff wird von OH'-Ionen braun gefärbt.

Alle Eigenschaften der Basen (laugenhafter Geschmack, Ätzwirkung etc.) werden durch die OH'-Konzentration bestimmt.

Erheblich löslich sind nur die starkdissoziierten Verbindungen mit den stärksten Kationenbildnern. Die Anzahl der Fällungsreaktionen ist demnach sehr groß, wie aus dem vorigen Abschnitt ersichtlich.

Über die Bildung von H_2O mit H'-Ionen siehe S. 15 und S. 35.

Die Halogene.

Die Halogene F, Cl, Br, J sind in der eben geschriebenen Reihenfolge nach sinkender negativer Elektroaffinität geordnet. So kommt es, daß z. B. Chlor Br'-Ionen aus seinen Verbindungen austreibt, indem Cl'-Ionen entstehen und unelektrisches Brom ausgeschieden wird (s S. 38).

$$Cl + Br' = Br + Cl'.$$

Die Reaktionen von Chlor-, Brom- und Jodionen sind sehr ähnlich, während die des Anfangsgliedes der periodischen Gruppe, des Fluorions, stark abweichen, ähnlich wie die Re-

aktionen des Lithiumions von denen der Kalium- und Natriumionen.

Fluor. F 19.

Fluorverbindungen kommen in der Natur als Flußspat (CaF_2) und Apatit vor. Ersterer wird zur Erleichterung des Schmelzens (Flußmittel) von Schlacken verwandt, woher sein Name rührt.

Die Flußsäure (Fluorwasserstoffsäure) ist eine mäßig starke Säure, H_2F_2, welche einwertige Anionen HF_2' und zweiwertige F_2'', sowie einwertige F'-Ionen bildet, die alle in wässriger Lösung sich im beweglichen Gleichgewicht mit einander befinden. Alle sind farblos. Die Fluor-Ionen sind stark, daher fast alle Salze löslich.

Fluoranionen bilden mit Calciumionen einen weißen Niederschlag von Fluorcalcium:

$$Ca^{\cdot\cdot} + F_2'' = \mathbf{CaF_2}.$$

Flußsäure greift Silikate an, indem sie Kieselflußsäure (s. S. 107) H_2SiF_6 bildet; sie wird daher zum Ätzen von Gläsern benutzt.

Chlor. Cl 35,45.

Die Eigenschaften des undissoziierten Chlorwasserstoffgases s. S. 17.

Die Salzsäure enthält das einwertige Anion Cl'.

Chloranionen geben mit Silberionen einen weißen Niederschlag, der in Ammoniak löslich ist und durch Salpetersäure wieder gefällt wird (s. Silber S. 87).

$$Cl' + Ag^{\cdot} = \mathbf{AgCl}.$$

Chloranionen ergeben mit Mercuroionen einen weißen Niederschlag:

$$2\,Cl' + (Hg_2)^{\cdot\cdot} = \mathbf{Hg_2Cl_2}.$$

Chloranionen ergeben mit Bleiionen einen weißen, in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser leichter löslichen Niederschlag:

$$2\,Cl' + Pb^{\cdot\cdot} = \mathbf{PbCl_2}.$$

Brom. Br 79,96.

Findet sich in Form von Bromiden in vielen Mineralwässern und den Abraumsalzen.

Die Bromwasserstoffsäure bildet farblose einwertige Anionen Br'.

Bromanionen geben mit Silberionen einen schwach gelben Niederschlag:

$$Br' + Ag^{\cdot} = \mathbf{AgBr}.$$

Der Niederschlag ist in Ammoniak gewöhnlicher Konzentration wenig löslich.

Bromanionen ergeben mit Mercuroionen einen gelblichweißen Niederschlag:

$$2\,Br' + (Hg_2)^{\cdot\cdot} = \mathbf{Hg_2Br_2}.$$

Bromanionen werden durch Chlor als elektrisch neutrale Molekeln in Freiheit gesetzt:

$$2\,Br' + Cl_2 = 2\,Cl' + \mathbf{Br_2}.$$

Das freie Brom wird dadurch erkannt, daß es in Schwefelkohlenstoff mit brauner Farbe übergeht.

Jod. J 126,85.

Jod ist im Meerwasser und in Meerpflanzen vorhanden.

Jodwasserstoffsäure bildet farblose einwertige Anionen J'.

Jodanionen ergeben mit Silberionen einen gelblichen Niederschlag.

$$J' + Ag^{\cdot} = \mathbf{AgJ}.$$

Der Niederschlag ist in Ammoniak mäßiger Konzentration fast unlöslich.

Jodanionen geben mit Mercuroionen einen grünlichgelben Niederschlag (s. Quecksilber S. 84).

$$2\,J' + (Hg_2)^{\cdot\cdot} = \mathbf{Hg_2J_2}.$$

Jodanionen bilden mit viel Mercuriionen einen roten Niederschlag (s. Quecksilber S. 85).

$$2\,J' + Hg^{\cdot\cdot} = \mathbf{HgJ_2}.$$

Jodanionen werden durch Bleiionen als gelbes Bleijodid gefällt, das in kaltem Wasser schwer, in kochendem Wasser leicht löslich ist:

$$Pb^{\cdot\cdot} + 2\,J' = \mathbf{PbJ_2}.$$

Jodanionen ergeben durch Chlor freies Jod:

$$J' + Cl = \mathbf{J} + Cl'.$$

Freies Jod löst sich in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform mit violetter Farbe auf; Stärkekleister wird durch Jod blau gefärbt.

Salpetrige Säure oxydiert Jodionen zu Jod, das durch Blaufärbung von Stärke erkannt wird. (Ähnlich wirken auch andere Oxydationsmittel.)

Da freie salpetrige Säure nicht bekannt ist, so verwendet man ein salpetrigsaures Salz und Schwefelsäure. Diese Reaktion wird auch zur Erkennung von salpetriger Säure benutzt.

Chlorsäure. $HClO_3$.

Die Chlorsäure bildet das farblose einwertige Anion ClO_3'. Chlorsäureanionen oder ihre Verbindungen explodieren durch Erwärmen mit Schwefelsäure (Bildung von ClO_2).

Überchlorsäure. $HClO_4$.

Das Anion ClO_4' bildet ein ziemlich schwer lösliches Kaliumsalz $KClO_4$, das beim Erwärmen Sauerstoff abgiebt.

ClO_3' und ClO_4'-Anionen sind äußerst stark, geben daher keine unlöslichen Salze.

Jodsäure. HJO_3.

Die Jodsäureanionen JO_3' werden durch Reduktionsmittel in freies Jod verwandelt. Mit $Ag^{\cdot}$, $(Hg_2)^{\cdot\cdot}$ und $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen entstehen unlösliche Verbindungen. Mit J'-Ionen in Gegenwart von $H^{\cdot}$-Ionen entsteht freies Jod nach der Gleichung:

$$6H^{\cdot} + 5J' + JO_3' = 3H_2O + 3J_2.$$

Schwefel. S 32,06.

Schwefelwasserstoff. H_2S.

In wässeriger Lösung ist der Schwefelwasserstoff nur in sehr geringer Menge in $H^{\cdot}$-Ionen und farblose S''-Anionen zerfallen. Außerdem existieren im Gleichgewicht mit diesen in wässriger Lösung farblose SH'-Ionen.

Schwefel ist ein so schwaches Anion, daß selbst seine Alkalisalze hydrolytisch gespalten sind, wie der H_2S-Geruch und die OH'-Reaktion beweisen.

Der Schwefelwasserstoff ist im undissociierten Zustande leicht durch seinen charakteristischen Geruch zu erkennen.

Schwefelanionen werden durch Bleiionen nachgewiesen, indem schwarzes Bleisulfid entsteht:

$$S'' + Pb^{\cdot\cdot} = \mathbf{PbS}.$$

Ähnlich charakteristische Niederschläge ergeben fast alle Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe (s. S. 78).

Die Anionen der Polysulfide S_4'' bis S_5'' sind gelb und entstehen durch Lösen von Schwefel in farblosen Sulfiden. In dem hydrolysierten stark H_2S-haltigen farblosen Ammonsulfid wird der Schwefelwasserstoff durch die Luft zu Schwefel oxydiert, und dessen Addition an die Schwefelionen liefert die Polysulfid-Anionen, welche die Gelbfärbung hervorrufen.

Schweflige Säure H_2SO_3

bildet farblose, mäßig starke HSO_3'- und SO_3''-Anionen, die mit $H^{\cdot}$-Ionen weitgehend nach der Gleichung:

$$2H^{\cdot} + SO_3'' = H_2O + SO_2$$

zerfallen. Das Anhydrid SO_2 besitzt einen charakteristischen stechenden Geruch (s. S. 26).

Schwefelsäure. H_2SO_4.

Die Schwefelsäure kann außer in $H^{\cdot}$-Ionen in das einwertige farblose Anion HSO_4' oder das zweiwertige farblose Anion SO_4'' zerfallen. Beim Verdünnen von Schwefelsäure mit Wasser bildet sich zunächst vornehmlich $H^{\cdot}$ und HSO_4', während bei weiterem Wasserzusatz $2\,H^{\cdot}$ und SO_4'' gebildet werden, indem HSO_4' in $H^{\cdot}$ und SO_4'' zerfällt.

Sulfationen werden durch Baryumionen als weißes Baryumsulfat gefällt, das in Wasser und Säuren unlöslich ist.

$$SO_4'' + Ba^{\cdot\cdot} = \mathbf{BaSO_4}.$$

Sulfationen werden durch Bleiionen als weißes Bleisulfat gefällt, das sich in Weinsäure und Ammoniak löst (s. Blei S. 81).

$$SO_4'' + Pb^{\cdot\cdot} = \mathbf{PbSO_4}.$$

Sulfationen (und andere Schwefelverbindungen) können durch die „Hepar"-Reaktion erkannt werden. Schmilzt man eine Schwefelverbindung mit Natriumkarbonat vor dem Lötrohr, so entsteht eine Schwefelnatriumverbindung, die durch Kohle zu Schwefelnatrium Na_2S reduziert wird. Nimmt man die geschmolzene leberbraune (deswegen der Name der Reaktion) Masse von der Kohle, bringt sie auf metallisches Silber und befeuchtet sie mit Wasser, so wird das Na_2S

hydrolytisch zersetzt, und auf dem Silber durch den entstehenden Schwefelwasserstoff ein schwarzer Fleck von Schwefelsilber erzeugt.

Thioschwefelsäure (oder unterschweflige Säure) $H_2S_2O_3$ bildet zweiwertige Anionen S_2O_3'', die durch ihre Komplexbildung mit schwachen Kationen (s. Silber S. 87) charakterisiert werden. Ihr Na-Salz ist das in der Photographie viel gebrauchte „Fixiernatron".

Bor. B 11.

Borsäure.

Die normale Borsäure H_3BO_3 bildet sehr leicht „kondensierte" Säuren, indem mehrere Molekeln Borsäure unter Austritt von Wassermolekeln zu komplexen Anionen zusammentreten. Die bekannteste dieser Säuren ist die Tetraborsäure $H_2B_4O_7$ ($4\,H_3BO_3 - 5\,H_2O$), deren Natriumsalz der Borax ist.

Man erkennt Borsäureanionen oder deren Verbindungen an der grünen Farbe, die sie der Flamme des Alkohols verleihen.

Die Reaktion wird derart angestellt, daß die borsäurehaltige Substanz mit etwas konzentrierter Schwefelsäure übergossen und dann mit Alkohol versetzt wird. Es entsteht eine leichtflüchtige Borsäurealkoholverbindung (Ester), die beim Entzünden der Alkoholdämpfe die Grünfärbung der Flamme bewirkt. — Diese Reaktion unterscheidet sich von den Flammenfärbungen der Metallverbindungen, da diese zu wenig flüchtig sind, um von Dämpfen in nachweisbarer Menge mitgeführt zu werden.

Saure Lösungen von Borationen enthaltenden Substanzen färben Curcumapapier braun (ähnlich wie Hydroxyl-Ionen).

Stickstoff. N 14,04.

Salpetersäure. HNO_3.

Die Salpetersäure ist in wässeriger Lösung in H^+-Ionen und das einwertige, farblose Anion NO_3' dissociiert.

Das Salpetersäureanion ist ein sehr starkes Ion und bildet deshalb nur lösliche Salze.

Salpetersäureanionen geben mit stark sauren Ferroionenlösungen eine braunschwarze Färbung, die von der Bildung eines komplexen Kations, das Stickoxyd und Eisen enthält, herrührt. Dieses Kation ist wenig beständig und zerfällt bereits beim Erwärmen.

Die Reaktion geht so vor sich, daß durch das NO_3'-Anion Ferroionen in Ferriionen oxydiert werden, wodurch gleichzeitig NO entsteht, das mit den überschüssigen Ferroionen das eben erwähnte komplexe Kation bildet.

Die Reaktion wird zweckmäßig so angestellt, daß die NO_3'-Ionen enthaltende Substanz in einem Reagenzrohr mit ein wenig Wasser und dann mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt wird. Das Reagenzrohr wird sodann gekühlt (weil das komplexe Kation in der Wärme zerfällt) und eine in der Kälte dargestellte Lösung von Ferrosulfat darüber geschichtet. An der Berührungsstelle tritt ein braunschwarzer Ring auf.

Salzsäurehaltige Indigolösung wird beim Erwärmen mit NO_3'-Ionen entfärbt.

Wasserstoff im Moment des Entstehens (status nascendi) reduziert NO_3'-Ionen zu Ammoniak, das durch den Geruch erkennbar ist.

$$NO_3' + 4H_2 = 2H_2O + NH_3 + OH'.$$

Der zu der Reaktion nötige Wasserstoff wird aus Zink (oder Aluminiumfeile) und Hydroxylionen entwickelt.

$$Zn + 2OH' = ZnO_2'' + H_2.$$

Da die Bildung des Zinksäure-Anions ZnO_2'' nur bei Gegenwart von Alkalimetallionen vor sich geht (s. S. 67), so müssen die OH'-Ionen in Form von wässeriger Kali- oder Natronlauge zugeführt werden.

(Warum wird der Wasserstoff nicht mittels H^+-Ionen erzeugt?)

Salpetrige Säure. HNO_2

bildet das einwertige, farblose, schwache Anion NO_2'. Die Säure HNO_2 zerfällt weitgehend nach der Gleichung

$$2HNO_2 = H_2O + N_2O_3,$$

sodaß Nitrite mit konzentrierten starken Säuren schon in der Kälte braune N_2O_3-Dämpfe entwickeln. Eine andere Reaktion s. Jod, S. 98.

Phosphor. P 31,0.

Ortho-Phosphorsäure. H_3PO_4.

Die Säure enthält in wässeriger Lösung einwertige, farblose Anionen H_2PO_4', ferner zweiwertige farblose Anionen HPO_4'' und in sehr geringer Menge das dreiwertige PO_4'''. Die Mengen aller drei Ionen stehen mit einander im Gleichgewicht. Wenn sich mit dem dreiwertigen PO_4''' Triphosphatniederschläge bilden, so werden nur die PO_4'''-Ionen verbraucht, also das Gleichgewicht gestört, und zur Wiederherstellung desselben müssen aus den Ionen H_2PO_4' und HPO_4'' neue PO_4'''-Ionen nachgebildet werden. Dabei wird Wasserstoff als Kation abgespalten, sodaß in diesen Fällen saure Reaktion entsteht (vgl. S. 87).

Phosphatanionen bilden mit Bleikationen einen weißen Niederschlag von Bleiphosphat:

$$3\,Pb^{\cdot\cdot} + 2\,PO_4''' = \mathbf{Pb_3(PO_4)_2}.$$

Phosphatanionen geben mit Baryumionen einen weißen Niederschlag von Baryumhydrophosphat:

$$Ba^{\cdot\cdot} + HPO_4'' = \mathbf{BaHPO_4}.$$

Phosphatanionen bilden mit Silberionen einen gelben Niederschlag (s. S. 87):

$$PO_4''' + 3\,Ag^{\cdot} = \mathbf{Ag_3PO_4}.$$

Phosphatanionen bilden mit $Mg^{\cdot\cdot}$-Ionen und $NH_4^{\cdot}$-Ionen einen weißen Niederschlag von Magnesium-Ammoniumphosphat (s. S. 64):

$$Mg^{\cdot\cdot} + NH_4^{\cdot} + PO_4''' = \mathbf{MgNH_4PO_4}.$$

Das Phosphatanion bildet mit Molybdänsäureanionen ein komplexes Anion, dessen gelbes Ammoniumsalz schwer in Wasser und Säuren löslich ist. Durch OH'-Ionen tritt eine Zersetzung des Phosphormolybdänsäureanions ein, und es entstehen Molybdat- und Phosphat-Anionen, deren Ammoniumsalze löslich sind, sodaß der Niederschlag nur in neutraler oder saurer Lösung entsteht und besteht.

Die Reaktion wird derart angestellt, daß die Lösung der Phosphat-Ionen mit HNO_3 und Molybdat versetzt und erhitzt wird. Beim Erkalten erscheint der Niederschlag.

Pyro- und Metaphosphorsäure. $H_4P_2O_7$ und HPO_3.

Ausser der Ortho-Phosphorsäure H_3PO_4 existieren noch die Pyrophosphorsäure und die Metaphosphorsäure. Dieselben zerfallen mit Wasser in $H^{\cdot}$-Ionen und Anionen, deren Reaktionen von denen des Orthophosphatanions verschieden sind; ihre Silberniederschläge sind weiß. Metaphosphorsäure koaguliert im Gegensatz zu den beiden anderen Eiweiß.

Arsen. As 75,0.

Das Arsen bildet mit Sauerstoff schwache, farblose Anionen, das dreiwertige Anion AsO_3''' der arsenigen Säure neben $HAsO_3''$ und H_2AsO_3' und das dreiwertige Anion AsO_4''' der Arsensäure neben H_2AsO_4' und $HAsO_4''$; sie sind schwächer aber ähnlich den entsprechenden Phosphatanionen (s. S. 102).

a) Arsenige Säure.

Die Arsenigsäureanionen ergeben mit Silberkationen einen Niederschlag von gelbem arsenigsaurem Silber:

$$AsO_3''' + 3\,Ag^{\cdot} = \mathbf{Ag_3AsO_3}.$$

Bei Anwendung von Lösungen der arsenigen Säure werden bei dieser Reaktion $H^{\cdot}$-Ionen frei, die auf den Niederschlag lösend einwirken (vgl. die analoge Reaktion bei PO_4''' s. S. 102). Um die Wirkung der $H^{\cdot}$-Ionen zu verhindern, wird Ammoniak zugesetzt. Es ist aber ein Überschuß an Ammoniak zu vermeiden, da komplexe Silber-Ammoniak-Kationen entstehen, deren Verbindungen löslich sind (vgl. S. 87).

Die Arsenigsäureanionen ergeben mit Cupriionen einen gelbgrünen Niederschlag:

$$2\,AsO_3''' + 3\,Cu^{\cdot\cdot} = \mathbf{Cu_3(AsO_3)_2}.$$

Die bei Anwendung von Lösungen der arsenigen Säure entstehenden $H^{\cdot}$-Ionen müssen durch vorsichtigen Zusatz von OH'-Ionen neutralisiert werden.

Arsenigsäureanionen werden durch $H^{\cdot}$-Ionen zur Bildung von $As^{\cdot\cdot\cdot}$-*Kat*ionen veranlaßt, indem die $H^{\cdot}$-Dissoziation der Arsenigsäure zurückgedrängt wird. Dadurch wird ihre geringe OH'-Dissoziation gefördert, bei der $As^{\cdot\cdot\cdot}$-Kationen entstehen. Die OH'-Ionen werden unter Wasserbildung von

den vielen $H^{\cdot}$-Ionen gebunden, sodaß $As^{\cdot\cdot\cdot}$-Kationen neben den Anionen übrig bleiben, die durch H_2S nachweisbar sind (s. S. 93, 94).

b) Arsensäure.

Arsensäureanionen bilden mit Silberionen einen rotbraunen Niederschlag von Silberarsenat:

$$AsO_4''' + 3\,Ag^{\cdot} = \mathbf{Ag_3AsO_4}.$$

Die bei der Anwendung von Lösungen der Arsensäure auftretenden $H^{\cdot}$-Ionen müssen durch wenige Tropfen Ammoniak neutralisiert werden (s. PO_4''', S. 102).

Arsensäureanionen geben mit $Mg^{\cdot\cdot}$-Ionen und $NH_4^{\cdot}$-Ionen einen weißen Niederschlag von Magnesiumammoniumarsenat:

$$Mg^{\cdot\cdot} + NH_4^{\cdot} + AsO_4''' = \mathbf{MgNH_4AsO_4}.$$

S. bei Phosphorsäure S. 102.

AsO_4'''-Anionen werden durch Schwefelwasserstoff zu AsO_3'''-Ionen reduciert und geben danach in saurer Lösung die Sulfidfällung As_2S_3.

Antimon. Sb 120,2.

Antimonige Säure bildet sehr schwache Anionen, die aus $Sb(OH)_3$ durch $H^{\cdot}$-Abspaltung entstehen, und sich der arsenigen Säure (s. S. 103) analog verhalten. Antimonsäure-Ionen sind den Phosphat- und Arsenat-Ionen analog und bilden mit $Na^{\cdot}$-Ionen das einzige schwerlösliche Na-Salz $Na_2H_2Sb_2O_7$ (Pyrantimonat).

Kohlenstoff. C 12,00.

Kohlensäure. H_2CO_3.

Die Kohlensäure bildet farblose, einwertige Anionen HCO_3' und zweiwertige Anionen CO_3'', die beide äußerst schwach sind. Die Kohlensäure ist deshalb eine sehr schwache Säure, d. h. sie enthält nur eine sehr geringe Zahl von $H^{\cdot}$-Ionen, was sich dadurch zu erkennen gibt, daß Lakmustinktur nur weinrot (nicht zwiebelrot wie bei stärkeren Säuren) gefärbt wird. Es gelingt nicht, die wasserfreie Säure H_2CO_3 darzustellen, da sie bei allen dahin zielenden Versuchen in ihr Anhydrid CO_2 und Wasser zerfällt.

Der leichte Übergang von Karbonationen in das gasförmige Kohlendioxyd dient zur Erkennung der Kohlensäure:

$$2H^{\cdot} + CO_3'' = H_2O + CO_2.$$

Diese Zerlegung wird durch Zusatz von $H^{\cdot}$-Ionen (Säuren) zu Karbonat-Ionen enthaltenden Lösungen erreicht. Das entweichende Gas kann an seinen Eigenschaften als Kohlendioxyd erkannt werden (s. S. 27). Besonders charakteristisch ist die Trübung, die Kohlensäureanhydrid in Kalkwasser ergiebt, wobei zuerst aus CO_2 und H_2O CO_3'' entsteht:

$$Ca^{\cdot\cdot} + CO_3'' = \mathbf{CaCO_3}.$$

Diese Reaktion wird derart angestellt, daß zu der CO_3''-Ionen-Lösung in einem Reagenzglase eine Säure gesetzt wird, wodurch das CO_2 als Gas entweicht. Neigt man dieses Reagenzglas gegen ein zweites Kalkwasser enthaltendes, so kann man das Kohlendioxyd infolge seines hohen spezifischen Gewichts in das zweite Glas übergießen und die Trübung beobachten. Man kann auch über das Gefäß, aus dem das Kohlendioxyd entweicht, einen mit Kalkwasser befeuchteten Glasstab halten und in dem hängenden Tropfen die Trübung erkennen.

Blausäure. HCN.

Die undissociierte Blausäure ist durch ihren charakteristischen bittermandelähnlichen Geruch zu erkennen.

Die Blausäure bildet farblose, einwertige, äußerst schwache Anionen CN', die sehr stark giftig sind.

Cyanionen geben mit viel Silberionen einen weißen, käsigen Niederschlag von Cyansilber:

$$CN' + Ag^{\cdot} = \mathbf{AgCN}.$$

Dieser Niederschlag ist sowohl in überschüssigem Cyanid unter Bildung komplexer $Ag(CN)_2'$-Anionen, wie auch in Ammoniak löslich, indem komplexe Silber-Ammoniak-Kationen entstehen, deren Verbindungen löslich sind.

Cyanionen bilden mit den $Hg^{\cdot\cdot}$-Ionen von gelbem Quecksilberoxyd lösliches undissociiertes $Hg(CN)_2$, wobei OH'-Ionen entstehen (s. S. 86).

Erhitzt man Lösungen von CN'-Ionen mit OH'-Ionen,

Ferro- und Ferriionen, so entsteht nach dem Ansäuern Berliner Blau.

Die Reaktion beruht darauf, daß Ferroionen mit Cyanionen das komplexe Anion $Fe(CN)_6''''$ bilden, das mit Ferriionen Berliner Blau ergibt (vgl. S. 72).

Dampft man eine Lösung, die CN'-Ionen enthält, mit gelbem Schwefelammonium auf dem Wasserbade zur Trockene, so entsteht durch Addition von Schwefel das komplexe Anion CNS', das durch Ferriionen nachgewiesen werden kann.

Rhodanwasserstoffsäure. HCNS.

Die Rhodanwasserstoffsäure bildet das farblose, einwertige Anion CNS'. Mit Fe'''-Ionen entsteht eine intensiv blutrote Lösung von undissociiertem $Fe(CNS)_3$.

Ferrocyanwasserstoffsäure. $H_4Fe(CN)_6$.

Die Ferrocyanwasserstoffsäure bildet vierwertige gelbe Anionen $Fe(CN)_6''''$.

Während das Anion CN' sehr giftig ist, ist in dem komplexen Anion die Giftigkeit des Cyans nicht vorhanden, ein Beweis für die Tatsache, daß nicht nur chemische Reaktionen, sondern auch physiologische Wirkungen von den Ionen und nicht unmittelbar von den Elementen oder Radikalen abhängen.

Ferrocyanionen geben mit Ferriionen einen blauen Niederschlag von Berliner Blau:

$$4\,Fe''' + 3\,Fe(CN)_6'''' = \mathbf{Fe_4[Fe(CN)_6]_3}.$$

Ferrocyanionen ergeben mit Cupriionen einen roten Niederschlag von Ferrocyankupfer:

$$Fe(CN)_6'''' + 2\,Cu'' = \mathbf{Cu_2[Fe(CN)_6]}.$$

Ferricyanwasserstoffsäure. $H_3Fe(CN)_6$.

Die Ferricyanwasserstoffsäure bildet dreiwertige rotgelbe Anionen $Fe(CN)_6'''$.

Ferricyanionen ergeben mit Ferroionen einen blauen Niederschlag von Turnbulls Blau:

$$3\,Fe'' + 2\,Fe(CN)_6''' = \mathbf{Fe_3[Fe(CN)_6]_2}.$$

Mit Ferri-Ionen entsteht eine dunkelbraune Farbreaktion.

Silicium. Si 28,4.

Kieselsäure.

Die Kieselsäure bildet zahlreiche kondensierte Säuren,

indem mehrere Kieselsäuremolekeln unter Austritt von Wassermolekeln zusammentreten.

Die Kieselsäureanionen sind sehr schwach, so daß sie nur mit den ganz starken Kationen $K^{\cdot}$ und $Na^{\cdot}$ lösliche Salze bilden, die aber stark hydrolysiert sind und deshalb OH'-Ionen enthalten.

Kieselsäureanionen oder ihre Salze geben in der Phosphorsalzperle ein „Skelett".

Es beruht dies auf der Unlöslichkeit der Kieselsäure in Phosphorsalz, während die mit den Kieselsäureanionen verbundenen Metallkationen lösliche Verbindungen ergeben.

Kieselfluorwasserstoffsäure. H_2SiF_6.

Das Silicium bildet mit Fluor zusammen ein komplexes farbloses, zweiwertiges Anion SiF_6'', das mit $K^{\cdot}$-Kationen und $Ba^{\cdot\cdot}$-Kationen die Niederschläge K_2SiF_6 resp. $BaSiF_6$ ergibt.

Mangan.

Das Mangan bildet mit Sauerstoff zusammen zweiwertige Mangansäureanionen MnO_4'' und einwertige Übermangansäureanionen MnO_4'. Die ersteren Ionen sind grün, die letzteren tief violett-rot gefärbt.

Die Salze dieser Säuren sind fast ausschließlich löslich.

Analytisch werden sie dadurch erkannt, daß sie mit Reduktionsmitteln (z. B. Schwefelwasserstoff, Oxalsäure, Ferro-Ionen) in Mangano-Kationen $Mn^{\cdot\cdot}$ übergeführt werden können.

Chrom.

Das Chrom bildet mit Sauerstoff das zweiwertige schwache gelbe Chromat- und das zweiwertige stärkere rote Bichromatanion, ersteres der Zusammensetzung CrO_4'', letzteres der Formel Cr_2O_7'' entsprechend.

Die Salze des Chromatanions sind schwerer löslich als die des Bichromatanions. Infolge dessen entstehen auch bei Anwendung von Cr_2O_7''-Ionen, die bis zu einem Gleichgewicht in CrO_4''-Ionen und CrO_3 zerfallen (unter Neubildung

von CrO_4'' aus dem freiwerdenden CrO_3 und H_2O, wobei $H^{\cdot}$-Ionen auftreten), die Niederschläge der Chromate.

Chromationen geben mit Baryumionen einen gelben Niederschlag:

$$Ba^{\cdot\cdot} + CrO_4'' = \mathbf{BaCrO_4}.$$

Chromationen bilden mit Bleiionen einen gelben Niederschlag:

$$Pb^{\cdot\cdot} + CrO_4'' = \mathbf{PbCrO_4}.$$

Chromationen geben mit Silberionen einen rotbraunen Niederschlag:

$$2\,Ag^{\cdot} + CrO_4'' = \mathbf{Ag_2CrO_4}.$$

Chromationen werden durch Merkuroionen ziegelrot gefällt:

$$CrO_4'' + Hg_2^{\cdot\cdot} = \mathbf{Hg_2CrO_4}.$$

Diese Niederschläge sind sämtlich durch $H^{\cdot}$-Ionen löslich, wie alle Salze schwacher Säuren, weil stets ein wenn auch geringer Teil des Niederschlages sich in Lösung befindet und ionisiert ist. Seine Anionen treten dann mit den $H^{\cdot}$-Ionen zum Teil zu undissociierter Säure zusammen, und die Wiederherstellung des so gestörten Löslichkeitsgleichgewichts verlangt, daß neue Metallionen gebildet werden, wodurch der Bodenkörper aufgebraucht wird (s. S. 46). Chromat-Ionen werden durch $H^{\cdot}$ in undissociierte H_2CrO_4 übergeführt, die H_2O abspaltet; das freigewordene CrO_3 addiert sich an weitere CrO_4'' unter Bildung von rotem Cr_2O_7'' (Farbumschlag von gelb in orange).

Erhitzt man rote oder gelbe Chromsäureionen in saurer Lösung mit reduzierenden Substanzen (Alkohol, Schwefelwasserstoff), so entstehen $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen, die durch ihre grüne Farbe kenntlich sind.

Zur Aufrechterhaltung der Elektroneutralität sind sowohl für die verschwundenen Chromat-Anionen, wie für die neugebildeten Chrom-Kationen neue Anionen nötig; diese liefert die zugesetzte Säure, deren $H^{\cdot}$-Ionen durch einen Teil des vom Chromat freiwerdenden Sauerstoffs in H_2O verwandelt werden, z. B.:

$$2\,CrO_4'' + 3\,H_2S + 10\,H^{\cdot} = 2\,Cr^{\cdots} + 8\,H_2O + 3\,S,$$

wo die Anzahl der positiven Ladungen auf beiden Seiten der Gleichung unverändert bleibt (s. S. 38 ff.).

Organische Säuren.

Essigsäure. $HC_2H_3O_2$.

Die nicht dissociierte Essigsäure ist durch ihren charakteristischen Essig-Geruch ausgezeichnet, das Acet-Ion $C_2H_3O_2'$ ist geruchlos (Natriumacetat).

Übergießt man Essigsäure mit Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure, so entsteht eine charakteristisch riechende Alkohol-Essigsäureverbindung (Ester).

Die Essigsäure bildet einwertige farblose Anionen $C_2H_3O_2'$, die wegen der Schwäche der Säure schwach erscheinen, obgleich ihre Salze fast alle erheblich löslich sind. Nur mit Silberionen ergeben sie einen ziemlich schwer löslichen weißen Niederschlag von Silberacetat:

$$Ag^{\cdot} + C_2H_3O_2' = \mathbf{AgC_2H_3O_2}.$$

Acetanionen ergeben mit Ferriionen eine rote Lösung (Farbreaktion) (beim Kochen Fällung):

$$Fe^{\cdots} + 3\,C_2H_3O_2' = Fe(C_2H_3O_2)_3.$$

Oxalsäure. $H_2C_2O_4$.

Die Oxalsäure $H_2C_2O_4$ bildet farblose einwertige HC_2O_4'- und zweiwertige C_2O_4''-Anionen.

Oxalationen geben mit $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen einen weißen Niederschlag von Calciumoxalat:

$$Ca^{\cdot\cdot} + C_2O_4'' = \mathbf{CaC_2O_4}.$$

Oxalationen ergeben mit Bleikationen einen weißen Niederschlag von Bleioxalat:

$$Pb^{\cdot\cdot} + C_2O_4'' = \mathbf{PbC_2O_4}.$$

Oxalat-Ionen geben mit wenig Ferri-Ionen Grünfärbung, mit wenig Ferro-Ionen Rotfärbung (s. S. 71, 73).

Oxalsäure oder ihre Verbindungen ergeben beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure Kohlenoxyd und Kohlendioxyd.

Weinsäure. $H_2C_4H_4O_6$.

Die Weinsäure bildet farblose einwertige $HC_4H_4O_6'$- und zweiwertige $C_4H_4O_6''$-Anionen.

Das einwertige Anion gibt mit Kaliumionen einen schwer löslichen Niederschlag von Weinstein (s. S. 58):

$$K^{\cdot} + HC_4H_4O_6' = \mathbf{KHC_4H_4O_6}.$$

Das zweiwertige Anion gibt in neutraler Lösung mit Calciumionen einen schwer löslichen Niederschlag:

$$Ca^{\cdot\cdot} + C_4H_4O_6'' = \mathbf{CaC_4H_4O_6}.$$

Weinsäureionen bilden komplexe Ionen mit Antimon und Blei (s. S. 81, 91).

Analysengang zur Trennung und Erkennung der Elemente.

Prüfungen auf trockenem Wege.

(Vorprüfungen.)

Flammenfärbungen (s. S. 57, 59).

Die mit Salzsäure befeuchtete Substanz gibt beim Erhitzen am Platindraht in der nicht leuchtenden Bunsenflamme:

gelb	Natrium
gelbrot	Calcium
rot	Strontium, Lithium
gelbgrün	Baryum
grün	Kupfer, Borsäure
blau	Kupferchlorid, Kupferammoniaksalze
violett	Kalium.

Phosphorsalzperlen (s. S. 66).

Farbe der Perle	Oxydationsflamme	Reduktionsflamme
grün	Chrom, Kupfer (heiß),	Chrom
violett	Mangan	
blau	Kobalt, Kupfer (kalt)	Kobalt
rot	Nickel (heiß), Eisen (heiß)	Kupfer
gelb	Silber (heiß), Nickel (kalt), Eisen (kalt)	Eisen (heiß),
grau		Silber, Blei, Wismut, Antimon, Cadmium, Nickel
unlösliches Skelett	Kieselsäure	Kieselsäure.

Lötrohrreaktionen (s. S. 68).

Beim Schmelzen mit Soda auf Kohle ergeben

Heparreaktion: Alle Schwefelverbindungen (s. S. 99).

Metallkorn: a) glänzend: Silber, Kupfer, Zinn,
b) grau-magnetisch: Eisen, Kobalt, Nickel.

Metallkorn (mit Beschlag): Blei (gelb), Antimon (weiß, flüchtig), Wismut (braungelb).

Beschlag: Zink (weiß, heiß gelb), Cadmium (braunrot), Arsen (weiß, sehr flüchtig, nach Knoblauch riechend).

Die geschmolzene Masse färbt sich beim Befeuchten mit Kobaltnitratlösung („Kobaltsolution") und nochmaligem Erhitzen blau (Aluminium), grün (Zink), rosa (Magnesium).

Erhitzen der Substanz im trockenen Röhrchen.

Auftreten von Wasser, dessen Reaktion zu prüfen ist.

Es entsteht ein Sublimat:

a) rotbraune Tropfen, die beim Erkalten erstarren: Schwefel.
b) schwarzes Sublimat: HgS (wird durch Reiben rot).
c) weißes Sublimat: NH_4-Salze, Hg-Salze, As-Verbindungen.

Unterscheidung: durch Erhitzen mit trockener Soda ergeben
die NH_4-Salze: NH_3 (durch Lakmuspapier kenntlich),
die Hg-Salze: rotes HgO und metallisches Hg.
die As-Verbindungen: metallisches As (s. S. 93).

Die Substanz schmilzt klar: die meisten Alkalisalze.

Die Substanz ändert die Farbe; es werden beim Erhitzen
gelb ZnO, SnO_2, HgJ_2 Bi_2O_3 (dunkelgelb),
braun PbO, $CuCl_2$,
schwarz HgO, organische Verbindungen, einige Kupferverbindungen durch Abscheidung von CuO.

Die Substanz bleibt unverändert: Silikate, Verbindungen von Erden.

Es entweichen Gase:

Sauerstoff (Entzündung eines glimmenden Spanes):
Superoxyde, Salze der Salpetersäure und Halogenoxysäuren;

Kohlenoxyd (verbrennt mit blauer Flamme):
Oxalate;

Kohlendioxyd (Trübung von Kalkwasser):
Karbonate;

Ammoniak (Nebelbildung mit Säuren; Lakmusreaktion):
Ammoniumsalze;

Schwefelwasserstoff (schwärzt Bleipapier):
einige Sulfide;

Stickstoffdioxyd (braune Farbe):
Salze der Salpetersäure;

Jod (violette Dämpfe):
einige Salze der Jodsäure;

Siliciumfluorid (SiO_2-Abscheidung an feuchtem Glas):
Salze der Kieselfluorwasserstoffsäure.

Erhitzen der Substanz im Röhrchen mit konz. Schwefelsäure.

Farblose Gase:

HCl	HF	HNO_3	H_2S
(fällt Ag^+-Ionen)	(greift Glas an)	(mit Kupfer braunrot)	(Geruch)

SO_2	CO_2	CO
(Geruch)	(trübt Kalkwasser)	(aus organischen Säuren)

Gefärbte Gase:

Cl	ClO_2	Br	J	N_2O_3
(grüngelb, aus ClO^--Verbindungen)	(grüngelb, explosiv aus ClO_3^--Verbindungen)	(rot, Geruch)	(violett)	(braunrot, Geruch)

Schwärzung: Organische Stoffe.

Lösen der Substanz.

Um die Metalle als Niederschläge von einander zu trennen, müssen dieselben (als Ionen) in Lösung gebracht werden. Man behandelt zu diesem Zweck die Substanz zuerst mit Wasser, einen hierin unlöslichen Rückstand mit $H^{\cdot}$-Ionen-Lösung (zunächst mit verdünnter, falls dies nicht zum Ziel führt, mit konzentrierter Salzsäure, und schließlich, falls ein Rest bleibt, mit Königswasser).

Die hierdurch resultierenden Lösungen werden entweder vereinigt dem Analysengang unterworfen, oder die neutrale und die saure Lösung getrennt untersucht, was bisweilen vorzuziehen ist, insofern es Aufschluß über die Zusammengehörigkeit von Anionen und Kationen in der ursprünglichen Substanz gewähren kann.

Die Lösung wird nunmehr gemäß dem nachfolgenden Analysengang behandelt, indem jedesmal die durch das Gruppenreagenz vollständig ausgefällten Niederschläge abfiltriert und in ihre Bestandteile nach den Tabellen getrennt werden.

Der in Königswasser unlösliche Rückstand wird „aufgeschlossen", indem er mit viel Soda im Porzellantiegel geschmolzen und solange im Schmelzfluß erhalten wird, bis keine Gasblasen mehr aufsteigen. Die erkaltete Schmelze wird mit kochendem Wasser behandelt, und der Rückstand abfiltriert, gewaschen und, in HNO_3 gelöst, dem Analysengang unterworfen. Ein auf dem Filter bleibender weißer Rest ist Kieselsäure (Nachweis durch die Phosphorsalzperle). Ein dunkler Rest, welcher Sulfide, Oxyde und freie Metalle enthalten kann, wird durch Schmelzen mit Salpeter und Soda, oder durch Erhitzen im trockenen Chlorstrom löslich gemacht.

Schwefelwasserstoffgruppe.*)

Teil I.

In der $H^{\cdot}$-Ionen-haltigen Lösung erzeugen die Schwefelionen des Schwefelwasserstoffs Niederschläge von

HgS	PbS	Ag_2S	Bi_2S_3	CuS	CdS	As_2S_3	Sb_2S_3	Sb_2S_5	SnS	SnS_2
unlöslich in gelbem Schwefelammonium						löslich durch die S''-Anionen von **gelbem** Schwefelammonium (Erwärmen!) unter Bildung komplexer Anionen. s. S. 116.				

unlösl. in heißer verdünnter Salpetersäure; löslich in oxydierenden $H^{\cdot}$-Ionenhaltigen Mitteln (Königswasser). Durch $Sn^{\cdot\cdot}$-Ionen fällt aus der $Hg^{\cdot\cdot}$-haltigen Lösung metallisches graues *Hg*.

löslich beim Kochen in verdünnter Salpetersäure. Es entstehen

$Pb^{\cdot\cdot}$ $Ag^{\cdot}$ $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ $Cu^{\cdot\cdot}$ $Cd^{\cdot\cdot}$

durch SO_4'' fällt aus (besonders bei Gegenwart von Alkohol)	$PbSO_4$	(weiß, löslich in weinsaurem Ammonium).
Im Filtrat fällt durch Cl'	$AgCl$	(weiß, löslich in NH_3, fällt wieder aus durch $H^{\cdot}$).
Im Filtrat fällt durch Ammoniak und bleibt im Überschuß als Niederschlag . . .	$Bi(OH)_3$	(weiß, durch $H^{\cdot}$ löslich, fällt als basisches Salz durch Wasser).
Das Filtrat ist blau gefärbt bei Anwesenheit von	*Kupfer* -	Ammoniak-Kationen.
Die blaue Lösung wird durch CN'-Ionen entfärbt		
Durch H_2S fällt aus	CdS	(gelb).

Trennung von $Cu^{\cdot\cdot}$ und $Cd^{\cdot\cdot}$.

Durch die S''-Anionen von H_2S fallen aus:

CuS	CdS
unlöslich in verdünnter Schwefelsäure.	löslich in heißer verdünnter Schwefelsäure (1 Tl. konzentrierte Säure, 2. Tl. Wasser). Aus der Lösung fällt durch S''-Anionen gelbes *CdS*.

*) Die Lösung muß schwach »mineralsauer« sein. Wässrige Lösungen versetzt man dazu mit verdünnter HCl, sehr saure dampft man stark ein und verdünnt mit H_2O.

Teil II.

Die komplexen Anionen AsS_4''', SbS_4''', SnS_3'' bilden mit $H^{\cdot}$-Ionen H_2S, und es fallen wieder die Sulfide: (bei Abwesenheit der Metalle fällt aus dem Polysulfid weißer Schwefel.)

Trennung 1:

As_2S_5 | Sb_2S_5 | SnS_2

nicht löslich durch $H^{\cdot}$-Ionen, löslich in oxydierenden $H^{\cdot}$-haltigen Mitteln ($KClO_3$ und konz. HCl). Durch $Mg^{\cdot\cdot}$- und $NH_4^{\cdot}$-Ionen fällt in ammoniakalischer Lösung aus:
krystallisiertes
$MgNH_4AsO_4$

löslich durch viel $H^{\cdot}$-Ionen beim Erwärmen (konz. Salzsäure). Es entstehen Antimon- und Zinnionen. Die $H^{\cdot}$-Ionen werden beim Konzentrieren durch Eindampfen grossenteils entfernt u. Zink in die Flüssigkeit gebracht, das stärker elektroaffin als die Ionen des Antimons und des Zinns $Zn^{\cdot\cdot}$-Ionen bildet. Hierdurch entsteht metallisches

Sb | Sn

unlöslich durch wenig $H^{\cdot}$-Ionen; löslich in oxydierenden $H^{\cdot}$-Ionen-haltenden Mitteln (Königswasser). $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen werden nach dem Verdünnen durch die S''-Anionen des Schwefelwasserstoffs als orangeroter Niederschlag Sb_2S_3 gefällt.

löslich durch wenig $H^{\cdot}$-Ionen (verd. Salzs.). Aus der Lösung fällt beim Zusatz von $Hg^{\cdot\cdot}$-Ionen metallisches graues Hg aus. (Beweis für die Anwesenheit von $Sn^{\cdot\cdot}$-Ionen.)

Trennung 2:

As_2S_5 | Sb_2S_5 | SnS_2

löslich in konz. Ammoniumkarbonatlösung zu arsensaurem und sulfarsensaurem Ammon. Dasselbe wird durch $H^{\cdot}$-Ionen wieder zerstört, und es fällt wieder As_2S_5 aus.

unlöslich in konz. Ammoniumkarbonatlösung Trennung 1.

Trennung 3:

Sb_2S_5 | As_2S_5 | SnS_2

löslich in oxydierenden $H^{\cdot}$-Ionen-haltigen Mitteln (rauchender Salpetersäure). Die Lösung wird mit nicht zu verdünnter Natronlauge und Alkohol versetzt. Es entstehen:

$Na_2H_2Sb_2O_7$ | AsO_4''' | SnO_3''

unlöslich in alkoholischem Wasser. Löslich durch $H^{\cdot}$-Ionen und aus der Lösung als Sb_2S_5 fällbar.

löslich in alkoholischem Wasser. Nach dem Ansäuern fallen durch die S''-Anionen von H_2S die Sulfide aus, deren Trennung nach 1 vorgenommen wird.

Schwefelammoniumgruppe.

Teil I.

Der Analysengang wird hier durch die Anwesenheit oder das Fehlen von Chrom und den Phosphaten und Oxalaten der Erdmetalle modifiziert. Infolgedessen ist es notwendig, sich von dem Vorhandensein derselben zu überzeugen. Die Anwesenheit von Chrom gibt sich durch die Phosphorsalzperle oder die tiefgrüne resp. violette Farbe der salzsauren Lösung der Metalle der Schwefelammoniumgruppe zu erkennen. Oxalsäure wird nachgewiesen dadurch, daß eine kleine Menge des Schwefelammoniumniederschlages mit konzentrierter Sodalösung gekocht wird; in dem mit Essigsäure versetzten Filtrat entsteht durch $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen ein Niederschlag. Phosphorsäure wird erkannt, indem ein kleiner Teil des Schwefelammoniumniederschlages in Salpetersäure gelöst mit Ammoniummolybdat einen gelben Niederschlag giebt.

Zu dem Filtrat der Metallsulfide der Schwefelwasserstoffgruppe werden $NH_4^{\cdot}$-Ionen, Ammoniak und Schwefelammonium gesetzt, wodurch ausfallen:

NiS CoS	MnS, ZnS, FeS, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, Phosphate und Oxalate von Erdalkalimetallen
unlöslich durch wenig $H^{\cdot}$-Ionen bei schwacher Erwärmung. (Der Rückstand gibt eine rotgelbe Phosphorsalzperle, wenn nur Nickel und kein Kobalt, eine blaue, wenn Kobalt, auch neben Nickel, anwesend ist.)	löslich durch wenig $H^{\cdot}$-Ionen (1 Tl. Salzsäure vom spez. Gewicht 1,12 und 5 Tl. Wasser) bei schwacher Erwärmung s. S. 118, 119, 120.

Löslich in $H^{\cdot}$-Ionen-haltigen oxydierenden Mitteln (Königswasser). Es entstehen:

	$Ni^{\cdot\cdot}$	$Co^{\cdot\cdot}$
Trennung 1:	Nach dem Neutralisieren der überschüssigen $H^{\cdot}$-Ionen werden CN'-Ionen, bis zum Lösen des anfangs entstehenden Niederschlages, und ClO'- oder BrO'-Anionen (letztere aus Bromwasser und Natronlauge gebildet) hinzugefügt und gekocht: schwarzer Niederschlag Ni_2O_3. Nach dem Eindampfen des Filtrats mit Salpetersäure und Aufnehmen des Rückstandes mit Wasser werden durch OH'-Ionen Kobalt-Ionen nachgewiesen.	
Trennung 2:		Nach dem Eindampfen mit Königswasser wird der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit konz. Essigsäure und KNO_2 versetzt: $K_3Co(NO_2)_6$. Der Niederschlag wird nach mehrstündigem Stehen filtriert und durch OH'-Ionen im grünen Filtrat grünes $Ni(OH)_2$ gefällt.
Trennung 3:	Aus der neutralisierten Lösung fällen Persulfate (S_2O_8''-Anionen) beim Kochen nach einigen Minuten schwarzes Co_2O_3. Nachweis des Ni im Filtrat siehe 2.	

Trennung der Metalle Cr, Al, Fe, Zn, Mn (bei Anwesenheit von Oxalaten und Phosphaten).

Sind im Schwefelammoniumniederschag Oxalate vorhanden, so wird die salzsaure Lösung zur Trockne verdampft und gelinde geglüht, wodurch die Oxalate in Karbonate übergehen. Sind **Phosphate nicht** anwesend, so wird der Glührückstand in Salzsäure gelöst und mit Schwefelammonium von Neuem gefällt. Der **Niederschlag** und das die vorher als Oxalate mitgefällten Erden enthaltende **Filtrat** werden nach S. 119, 120 und S. 121—123 untersucht. Sind dagegen **Phosphate** anwesend, so wird die salzsaure Lösung des Schwefelammoniumniederschlages — bei **gleichzeitiger Anwesenheit von Oxalaten** die salzsaure Lösung des Glührückstandes — nach folgender Methode behandelt. Die salzsaure Lösung enthält:

$Fe^{\cdots}(Fe^{\cdot\cdot})$ $Al^{\cdots}$ $Cr^{\cdots}$ $Mn^{\cdot\cdot}$ $Zn^{\cdot\cdot}$ $PO_4^{'''}$ $Ba^{\cdot\cdot}$ $Sr^{\cdot\cdot}$ $Ca^{\cdot\cdot}$ $Mg^{\cdot\cdot}$

Durch Kochen mit konz. Salpetersäure werden etwa vorhandene Ferroionen in Ferriionen übergeführt und in einer Probe durch Ferrocyanionen nachgewiesen. Die Hauptmenge der Lösung wird durch vorsichtigen Zusatz von festem Na_2CO_3 neutralisiert, bis ein ganz geringer Niederschlag entsteht, der in wenig Tropfen Essigsäure gelöst wird. Ein Zusatz von $NaC_2H_3O_2$ muß eine rote Färbung hervorrufen; tritt dieselbe nicht ein, so sind nur ungenügende Mengen von Ferriionen anwesend, die dann in der Form von Eisenchloridlösung hinzugefügt werden, bis die Flüssigkeit rot erscheint. Beim Kochen

fallen aus

Phosphate und basische Acetate von Eisen, Aluminium, Chrom.*)

Beim Ausziehen mit Alkalilauge

bleibt ungelöst	werden kolloidal od. als Anion gelöst
das Eisen	$Cr(OH)_3$ $Al(OH)_3$. Beim Kochen fällt aus $Cr(OH)_3$. Im angesäuerten Filtrat durch Ammoniak $Al(OH)_3$.

bleiben gelöst

$Cr^{\cdots}$*) $Mn^{\cdot\cdot}$ $Zn^{\cdot\cdot}$ $Ba^{\cdot\cdot}$ $Sr^{\cdot\cdot}$ $Ca^{\cdot\cdot}$ $Mg^{\cdot\cdot}$, durch $NH_4^{\cdot}$-Ionen, Ammoniak und Schwefelammonium

fallen aus	bleiben gelöst
$Cr(OH)_3$ MnS ZnS Trennung s. S. 120.	$Ba^{\cdot\cdot}$ $Sr^{\cdot\cdot}$ $Ca^{\cdot\cdot}$ $Mg^{\cdot\cdot}$. Trennung s. S. 121—123.

*) Chrom ist größtenteils im Niederschlage, in kleinen Mengen jedoch auch im Filtrat.

Teil III.

Trennung der Metalle Al, Fe, Zn, Mn bei Abwesenheit von Oxalaten und Phosphaten

Die salzsaure Lösung ist farblos und enthält:

$Fe^{\cdot\cdot}$ $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ $Mn^{\cdot\cdot}$ $Zn^{\cdot\cdot}$

Durch Kochen mit konz. Salpetersäure werden die Ferroionen in Ferrionen verwandelt. Die überschüssigen $H^{\cdot}$-Ionen werden neutralisiert durch vorsichtigen Zusatz von festem Na_2CO_3, bis ein ganz geringer Niederschag entsteht, der in wenigen Tropfen Essigsäure löslich ist. Beim Kochen mit Natriumacetat

fallen aus		bleiben gelöst	
$Fe(OH)_2C_2H_3O_2$	$Al(OH)(C_2H_3O_2)_2$	$Mn^{\cdot\cdot}$	$Zn^{\cdot\cdot}$

löslich in $H^{\cdot}$-Ionen. Durch überschüssige Alkalilauge fällt aus *$Fe(OH)_3$* in Lösung bleibt AlO_2'. Beim Ansäuern und Zusatz von Ammoniak fällt aus *$Al(OH)_3$*.

durch Schwefelwasserstoff fällt aus *ZnS* Im Filtrat fällt durch Schwefelammonium *MnS*.

Teil IV.

Trennung der Metalle Cr, Al, Fe, Zn, Mn bei Abwesenheit von Oxalaten und Phosphaten.

Die salzsaure Lösung ist grün oder violett gefärbt und enthält:

$Fe^{\cdot\cdot}$ $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ $Mn^{\cdot\cdot}$ $Zn^{\cdot\cdot}$

Durch Kochen mit konz. Salpetersäure werden die Ferroionen in Ferriionen verwandelt und die überschüssigen $H^{\cdot}$-Ionen vorsichtig neutralisiert. Durch die in geschlämmtem Baryumkarbonat vorhandenen OH'-Ionen (Schütteln bis nach Absetzen klar und farblos)

fallen aus,	gelöst bleiben
$Fe(OH)_3$ $Cr(OH)_3$ $Al(OH)_3$ neben überschüssigem $BaCO_3$	$Mn^{\cdot\cdot}$ $Zn^{\cdot\cdot}$ nebst neugebildeten $Ba^{\cdot\cdot}$.

1. Der Rückstand wird mit Natronlauge gekocht. Hierdurch

bleiben ungelöst	wird gelöst
$Fe(OH)_3$ $Cr(OH)_3$ $BaCO_3$ Der Rückstand wird getrocknet und mit Soda und Salpeter geschmolzen. Beim Auslaugen der Schmelze mit Wasser	AlO_2' Nach dem Ansäuern fällt durch Ammoniak $Al(OH_3)$.

bleibt ungelöst	wird gelöst
$Fe(OH)_3$ $BaCO_3$. Nach dem Lösen durch $H^{\cdot}$-Ionen fällt durch Ammoniak $Fe(OH)_3$.	CrO_4'' Nach dem Ansäuern fällt durch $Pb^{\cdot\cdot}$ $PbCrO_4$.

2. Der Rückstand wird mit kalter Natronlauge behandelt; es

bleiben ungelöst	gehen kolloidal oder als Anion in Lösung
$Fe(OH)_3$ $BaCO_3$ Trennung s. 1	$Cr(OH)_3$ $Al(OH)_3$ beim Kochen fällt aus $Cr(OH)_3$. im Filtrat durch Neutralisation oder $NH_4^{\cdot}$-Salz $Al(OH)_3$.

Letztere werden durch SO''_4 gefällt. Im Filtrat fällt durch viel OH'-Ionen bei Gegenwart von $Na^{\cdot}$-Ionen nur

$Mn(OH)_2$.

Im Filtrat fällt durch die S''-Anionen des Schwefelwasserstoffs

ZnS.

Ammoniumkarbonatgruppe.

Das Filtrat vom Schwefelammoniumniederschlage (das bei Gegenwart von Nickel durch gelöstes Sulfid braun und trübe erscheint) wird zur Hälfte eingedampft, mit $H^{\cdot}$-Ionen angesäuert (wenige Tropfen Salzsäure) und aufgekocht. Der ausgeschiedene Schwefel (und NiS) wird abfiltriert und bei Gegenwart von $NH_4^{\cdot}$-Ionen durch Kochen mit CO_3''-Ionen ausgefällt: (die CO_3''-Ionen werden, da im Filtrat von diesem Niederschlage auf $Na^{\cdot}$- und $K^{\cdot}$-Ionen geprüft wird, in Form von Ammoniumkarbonat zugefügt)

$BaCO_3$ $SrCO_3$ $CaCO_3$

(eine Probe dieses Niederschlages wird durch $H^{\cdot}$-Ionen gelöst und mit Gypswasser versetzt; entsteht sofort ein Niederschlag, so deutet es auf Anwesenheit von $Ba^{\cdot\cdot}$, entsteht nach einiger Zeit ein Niederschlag auf $Sr^{\cdot\cdot}$, entsteht kein Niederschlag, auf $Ca^{\cdot\cdot}$)

1. Trennung:

löslich in Essigsäure; durch Cr_2O_7''-Ionen

fällt aus	bleiben gelöst	
$BaCrO_4$	$Sr^{\cdot\cdot}$	$Ca^{\cdot\cdot}$
gelb	durch CO_3''-Anionen fallen wieder aus	
	$Sr\,CO_3$	$Ca\,CO_3$

löslich in Essigsäure.

Durch Ammoniumsulfat fällt aus $SrSO_4$.

Im Filtrat durch C_2O_4''-Anionen fällt $Ca\,C_2O_4$.

2. Trennung:

$BaCO_3$ | $SrCO_3$ | $CaCO_3$

löslich in Salpetersäure zu $Ba^{\cdot\cdot}$-, $Sr^{\cdot\cdot}$-, $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen. Beim Eindampfen bleiben die Nitrate zurück; von diesen ist in absolutem Alkohol beim Erwärmen

unlöslich		löslich
$Ba(NO_3)_2$	$Sr(NO_3)_2$	$Ca^{\cdot\cdot}$.

Die beiden Nitrate werden mit viel NH_4Cl gelinde geglüht, wodurch die Chloride entstehen; in absolutem Alkohol ist

unlöslich	löslich
$BaCl_2$ (Nachweis: Flamme)	$Sr^{\cdot\cdot}$ (Nachweis: Flamme).

Nachweis durch Eindampfen, Zusatz von Wasser und C_2O_4''-Ionen

3. Trennung:

$BaCO_3$ | $SrCO_3$ | $CaCO_3$

gelöst in möglichst wenig $H^{\cdot}$-Ionen zu neutraler Lösung. Durch Zusatz einer Lösung von SO_4''-Ionen fällt $BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$; durch viel CO_3'' entsteht:

$BaSO_4$	$SrCO_3$	$CaCO_3$
nicht löslich durch $H^{\cdot}$-Ionen	löslich durch $H^{\cdot}$-Ionen. Trennung s. 1 oder 2.	

Gruppe des Magnesiums und der Alkalien.

Zu einer Probe des Filtrates vom Ammoniumkarbonatniederschlage werden PO_4'''-Ionen gesetzt. Entsteht hierdurch ein Niederschlag ($MgNH_4PO_4$), so beweist dies die Anwesenheit von Magnesium.

Um auf Alkalien zu prüfen, muß das Magnesium aus dem Hauptteil der Flüssigkeit ausgefällt werden, aber ohne daß Alkaliionen in die Lösung gebracht werden. Es geschieht die Ausfällung durch OH'-Ionen, die an $Ba^{\cdot\cdot}$- oder $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen gebunden sind. Zu dem Zwecke wird die Lösung zunächst eingedampft und zur Vertreibung der Ammoniumsalze schwach geglüht. Der Rückstand wird mit Wasser gelöst und mit Barytwasser oder Kalkmilch versetzt, bis die Flüssigkeit deutlich alkalisch reagiert. Der Niederschlag der Hydroxyde wird abfiltriert, und die gelösten $Ba^{\cdot\cdot}$- resp. $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen werden durch SO_4''- (resp. C_2O_4''-) Ionen gefällt. Nach dem Filtrieren wird die Lösung eingedampft und schwach geglüht. Bei Anwesenheit von Kalium- oder Natriumsalzen gibt der Glührückstand die charakteristischen Flammenfärbungen. In der Lösung des Rückstandes befinden sich $Na^{\cdot}$ $K^{\cdot}$

Die eine Hälfte der möglichst konzentrierten Lösung wird mit $H_2Sb_2O_7''$-Anionen versetzt: Niederschlag $Na_2H_2Sb_2O_7$. Die andere Hälfte der Lösung wird mit $HC_4H_4O_6'$-Anionen versetzt: Niederschlag $KHC_4H_4O_6$.

Nachweis von Ammonium.

Ammonium wird in der ursprünglichen Substanz nachgewiesen, indem dieselbe unter Zusatz von OH'-Ionen erwärmt und das entweichende Gas durch seine Reaktion, seinen Geruch und die Nebelbildung mit Säuren als Ammoniak erkannt wird.

Trennungstabellen zur Schwefelwasserstoffgruppe.

durch H_2S	**HgS**	**PbS**	**Ag_2S**	**Bi_2S_3**	**CuS**	**CdS**	**As_2S_3**	**Sb_2S_3**	**Sb_2S_5**	**SnS**	**SnS_2**

durch gelbes $(NH_4)_2S$	**HgS**	**PbS**	**Ag_2S**	**Bi_2S_3**	**CuS**	**CdS**	AsS_4'''	SbS_4'''		SnS_3''

durch HNO_3	**HgS**	$Pb^{\cdot\cdot}$	$Ag^{\cdot}$	$Bi^{\cdot\cdot\cdot}$	$Cu^{\cdot\cdot}$	$Cd^{\cdot\cdot}$

durch SO_4''	**$PbSO_4$**	$Ag^{\cdot}$	$Bi^{\cdot\cdot\cdot}$	$Cu^{\cdot\cdot}$	$Cd^{\cdot\cdot}$

durch Cl'	**$AgCl$**	$Bi^{\cdot\cdot\cdot}$	$Cu^{\cdot\cdot}$	$Cd^{\cdot\cdot}$

durch viel Ammoniak	**$Bi(OH)_3$**	$Cu(NH_3)_4^{\cdot\cdot}$	$Cd(NH_3)_4^{\cdot\cdot}$

durch CN' und Schwefelwasserstoff	$CuCN(CN')_n$	**CdS**

d. $H^{\cdot}$	**As_2S_5**	**Sb_2S_5**	**SnS_2**

d. konz. HCl	**As_2S_5**	$Sb^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$	$Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$

durch Zink	**Sb**	**Sn**

durch verd. HCl	**Sb**	$Sn^{\cdot\cdot}$

2. Trennung v. Arsen, Zinn u. Antimon

	AsS_4'''	SbS_4'''	SnS_3''
durch $H^{\cdot}$	**As_2S_5**	**Sb_2S_5**	**SnS_2**
durch Ammoniumkarbonatlösung	AsO_4''' u. AsS_4'''	**Sb_2S_5**	**SnS_2**
durch konz. Salzs.		$Sb^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$	$Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$

2. Trennung von $Cu^{\cdot\cdot}$ und $Cd^{\cdot\cdot}$

durch H_2S	**CuS**	**CdS**
durch verd. H_2SO_4	**CuS**	$Cd^{\cdot\cdot}$

3. Trennung v. Arsen, Zinn und Antimon

	Sb_2S_5	**As_2S_5**	**SnS_2**
durch HNO_3 und nachher $NaOH$	SbO_4'''	AsO_4'''	SnO_3''
	$Na_2H_2Sb_2O_7$	AsO_4'''	SnO_3''

durch $H^{\cdot}$ und H_2S	**As_2S_3**	**SnS_2**

Trennungstabellen zur Schwefelammoniumgruppe I.

	durch $(NH_4)_2S$:	NiS	CoS	MnS	ZnS	FeS	$Al(OH)_3$	$Cr(OH)_3$	Phosphate Oxalate d. Erdalkalien
1.	durch wenig $H^{\cdot}$-Ionen:	NiS	CoS	*Mn⁺⁺*	*Zn⁺⁺*	*Fe⁺⁺*	*Al⁺⁺⁺*	Cr^{+++}	*Erdalkali-Ionen*
	durch viel $H^{\cdot}$-Ionen:	*Ni⁺⁺*	*Co⁺⁺*						Bei Abwesenheit von PO_4''', C_2O_4''
	durch CN' u. Oxydation mit ClO' oder BrO':	Ni_2O_3	$Co(CN)_6'''$	Trennung der vorigen nach Kochen mit konz. HNO_3 und Neutralis. m. Na_2CO_3					
	d. Eindampfen m. HNO_3:		*Co⁺⁺*						
	durch OH':		$Co(OH)_2$	*Mn⁺⁺*	*Zn⁺⁺*	$Fe(OH)_2C_2H_3O_2$		$Al(OH)(C_2H_3O_2)_2$	1.*) Kochen mit $NaC_2H_3O_2$
2.		NiS	CoS						
	Eindampfen mit Königswasser, lösen in H_2O + Essigsäure mit KNO_2	*Ni⁺⁺*	$K_3Co(NO_2)_6$	*Mn⁺⁺*	*Zn⁺⁺*	$Fe(OH)_3$	$Al(OH)_3$	$Cr(OH)_3$	2.**) mit $BaCO_3$
3.		NiS	CoS	Trennung durch H_2S in essigsaur. Lösung od. durch OH' (s. S. 126).		Trennung durch NaOH (s. S. 126).			
	lösen in starker HCl und genaues Neutralisieren:	*Ni⁺⁺*	*Co⁺⁺*						
	Kochen mit $(NH_4)_2S_2O_8$:	*Ni⁺⁺*	Co_2O_3						

*) Bei Abwesenheit von Cr.
**) Bei Anwesenheit von Cr.

Trennungstabelle zur Schwefelammoniumgruppe II.

	Oxalate	Phosphate	FeS	$Al(OH)_3$	$Cr(OH)_3$	MnS	ZnS				
Lösung in HCl eindampfen u. schwach glühen, dann lösen in konz. HNO_3:	NO_3'	HPO_4''	$Fe^{\cdots}$	$Al^{\cdots}$	$Cr^{\cdots}$	$Mn^{\cdot\cdot}$	$Zn^{\cdot\cdot}$	$Ba^{\cdot\cdot}$	$Sr^{\cdot\cdot}$	$Ca^{\cdot\cdot}$	$Mg^{\cdot\cdot}$
Neutralisation mit festem Na_2CO_3, Zusatz von Essigs. und $NaC_2H_3O_2$; bei fehlender Rotfärbung Zusetzen $FeCl_3$ und Kochen:		$FePO_4$	$Fe(OH)_2C_2H_3O_2$	$Al(OH)(C_2H_3O_2)_2$	$Cr(OH)n(C_2H_3O_2)_{3-n}$	und $Cr^{\cdots}$	$Mn^{\cdot\cdot}$	$Zn^{\cdot\cdot}$	$Ba^{\cdot\cdot}$	$Sr^{\cdot\cdot}$	$Ca^{\cdot\cdot}$	$Mg^{\cdot\cdot}$
Natriumhydroxyd:		$Fe\{PO_4 / (OH)_3$		AlO_2'	$Cr(OH)_3$							
beim Kochen:				AlO_2'	$Cr(OH)_3$							

$(NH_4)_2S$	$Cr(OH)_3$	MnS	ZnS	$Ba^{\cdot\cdot}$	$Sr^{\cdot\cdot}$	$Ca^{\cdot\cdot}$	$Mg^{\cdot\cdot}$
$H^{\cdot}$	$Cr^{\cdots}$	$Mn^{\cdot\cdot}$	$Zn^{\cdot\cdot}$	Trennung s. S. 127			
$BaCO_3$	$Cr(OH)_3$	$Mn^{\cdot\cdot}$	$Zn^{\cdot\cdot}$				
1. Essigsäure H_2S		$Mn^{\cdot\cdot}$	ZnS				
2. viel OH'	$Mn(OH)_2$	ZnO_2''					

Trennungstabelle zur Ammoniumkarbonatgruppe.

durch CO_3''	$BaCO_3$	$SrCO_3$	$CaCO_3$
durch Essigsäure	$Ba^{\cdot\cdot}$	$Sr^{\cdot\cdot}$	$Ca^{\cdot\cdot}$
durch Cr_2O_7''	$BaCrO_4$	$Sr^{\cdot\cdot}$	$Ca^{\cdot\cdot}$
durch schwefelsaures Ammonium		$SrSO_4$	$Ca^{\cdot\cdot}$
durch C_2O_4''			CaC_2O_4

durch CO_3''	$BaCO_3$	$SrCO_3$	$CaCO_3$
durch HNO_3 nach dem Eindampfen	$Ba(NO_3)_2$	$Sr(NO_3)_2$	$Ca(NO_3)_2$
durch abs. Alkohol	$Ba(NO_3)_2$	$Sr(NO_3)_2$	$Ca^{\cdot\cdot}$
durch NH_4Cl und abs. Alkohol		$Sr^{\cdot\cdot}$	

durch CO_3''	$BaCO_3$	$SrCO_3$	$CaCO_3$
durch $H^{\cdot}$-Ionen	$Ba^{\cdot\cdot}$	$Sr^{\cdot\cdot}$	$Ca^{\cdot\cdot}$
durch SO_4'' u. CO_3''	$BaSO_4$	$SrCO_3$	$CaCO_3$
durch $H^{\cdot}$-Ionen	$BaSO_4$	$Sr^{\cdot\cdot}$	$Ca^{\cdot\cdot}$

Tabelle zur Erkennung und Trennung der häufigsten Anionen.

Die Substanz wird:

A. mit verdünnter H_2SO_4 gekocht: es entsteht

CO_2	Aufbrausen, Trübung eines Kalkwassertropfens;
SO_2	Aufbrausen, stechender Geruch;
N_2O_3	Aufbrausen, rotbraune Dämpfe, Geruch;
H_2S	Geruch, Schwärzung von Bleiacetatpapier;
HCN	Geruch } häufig durch die anderen verdeckt,
$C_2H_4O_2$	Essiggeruch } spezifische Nachweise s. w. u.

B. mit konz. Sodalösung gekocht, wodurch alle Kationen außer den Alkalien als Karbonate resp. Hydroxyde ausfallen und abfiltriert werden. Das Filtrat enthält sämtliche Anionen und das überschüssige CO_3''. Durch Ansäuern mit HCl entweicht CO_2, und SiO_2 fällt aus, nachweisbar durch die Phosphorsalzperle. Durch H_2S fällt in einer kleinen Probe sofort gelbes As_2S_3 bei Anwesenheit von Arseniger Säure.

Das Filtrat wird mit Ammoniak versetzt, bis es eben danach riecht; das überschüssige Ammoniak wird durch Kochen oder vorsichtige Neutralisation mit HCl entfernt;

1. mit $CaCl_2$-Lösung fallen: (vor dem Filtrieren nicht lange warten)

F' als	CaF_2 } unlöslich in Essigsäure;	in verd. HCl	unlöslich
C_2O_4''	CaC_2O_4 }		löslich, durch NH_3 wiedererscheinend, entfärbt beim Erwärmen $KMnO_4$-Lösung.
BO_2'	CaB_4O_7	löslich in Essigsäure	ein Teil der Lösung mit Schwefelsäure und Alkohol versetzt färbt die Flamme des letzteren grün.
$C_4H_4O_6''$	$CaC_4H_4O_6$		durch K^+-Ionen in konz. Lösung: Weinstein; im Filtrat hiervon
$HAsO_4''$	$CaHAsO_4$		durch H_2S langsam in der Wärme: $S + As_2S_3$; im Filtrat nach dem Wegkochen des H_2S
HPO_4''	$CaHPO_4$		durch Ammonmolybdat: gelber Niederschlag; oder durch $Mg^{++} + NH_4^+ + OH'$: $MgNH_4PO_4$.

2. Im Filtrat von 1. fällt durch $BaCl_2$-Lösung:

CrO_4'' (Cr_2O_7'') als $BaCrO_4$ gelb, löslich in HCl, die gelbe Farbe der Lösung wird durch Kochen mit Alkohol grün.

SO_4'' als	$BaSO_4$ } unlöslich in HCl;	beim Glühen	beständig; nach dem Glühen in HCl unlöslich
SiF_6''	$BaSiF_6$ }		SiF_4 entwickelnd; scheidet im Wassertropfen SiO_2 ab; das rückständige BaF_2 ist in HCl löslich.

3. Im Filtrat vom 2. wird durch **$ZnCl_2$**-Lösung gefällt:
   CN' als $Zn(CN)_2$ entwickelt beim Kochen mit Schwefelsäure (Bittermandelgeruch) Blausäure.
   $Fe(CN)_6'''$ als $Zn_3(FeCy_6)_2$ braungelb } durch OH' gelöst gibt mit Fe''' u. H' } Braunfärbung Berliner Blau
   $Fe(CN)_6''''$ Zn_2FeCy_6 weiß
4. Man prüft
   einige Tropfen des Filtrats von 3. mit möglichst wenig Fe'''. Eine Rotfärbung rührt her von
   CNS' } $Fe(CNS)_3$ } beim Erwärmen } beständige Rotfärbung
   $C_2H_3O_2'$ } $Fe(C_2H_3O_2)_3$ } Niederschlag und helle Lösung
   den einen Teil der Lösung durch Versetzen mit CS_2 und wenig Chlorwasser;
   J' Violettfärbung; verschwindet durch viel
   Br' Braunfärbung; beständig in Chlorwasser
   den anderen Teil durch Zusatz von konz. H_2SO_4 und festem Eisenvitriol oder in der Kälte dargestellter Fe''-Lösung; eine Braunfärbung zeigt die Anwesenheit von **NO_3'**.

C. Ein konzentrierter wässeriger Auszug der ursprünglichen Substanz wird nach Zusatz von HNO_3 mit Ag' auf **Cl'** geprüft; war Br', J', CN' oder CNS' anwesend, so wird der Auszug mit $K_2Cr_2O_7$ zur Trockne eingedampft, geschmolzen, und die kalte Schmelze mit konz. H_2SO_4 destilliert; Auftreten öliger brauner Tropfen von CrO_2Cl_2, mit Wasser CrO_4'' bildend: **Cl'**. Der Nachweis geschieht durch Reduktion mittels Alkohol und Schwefelsäure und Nachweis von Cr'''.

Die vorstehenden Anionen schließen sich in einer Lösung vielfach aus, indem sie wegen gegenseitiger Oxydationen und Reduktionen nebeneinander unbeständig sind, z. B. die Paare SO_3'' und S''; SO_3'' und NO_2'; NO_2' und CN'; NO_2' und S''; NO_2' und J'; NO_2' und $HAsO_3''$; S'' und $HAsO_4''$ etc. Der Analysengang wird hierdurch immer vereinfacht, worauf zu achten ist.

Kbegg
150956
QD45
A3

013 YB 16852

THIS BOOK IS DUE ON THE LAST DATE STAMPED BELOW

AN INITIAL FINE OF 25 CENTS

WILL BE ASSESSED FOR FAILURE TO RETURN THIS BOOK ON THE DATE DUE. THE PENALTY WILL INCREASE TO 50 CENTS ON THE FOURTH DAY AND TO $1.00 ON THE SEVENTH DAY OVERDUE.

MAR 1 1943

LD 21-100m-7,'40 (6936s)

Periodisches System der Elemente.

—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	U 238.5
197.2	200.0	204.1	206.9	208.5	—	—	—	—
—	Ra 225	—	Th 232.5	—	—	—	—	—